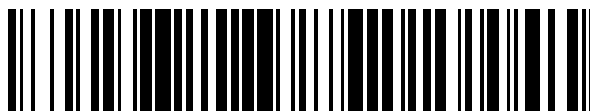


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 109**

51 Int. Cl.:

C08F 255/04 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2006 E 06786741 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 1913042**

54 Título: **Composiciones que comprenden polímeros de olefinas injertados con silano y artículos fabricados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

11.07.2005 US 698183 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.03.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**YALVAC, SELIM;
KARJALA, TERESA, P.;
ROZENBLAT, BENJAMIN, R.;
RICKEY, CYNTHIA, L. y
CONTALA, RANDALL, M.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 109 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden polímeros de olefinas injertados con silano y artículos fabricados a partir de las mismas.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que contienen polímeros de poliolefinas injertados con silano (o "silanados"), y en particular, a polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano que tienen una viscosidad en masa fundida inferior a 50.000 cP a 176,7 °C - 177 °C (350°F), a la preparación de formulaciones de adhesivo útiles, otras aplicaciones y artículos fabricados a partir de las mismas, y métodos para su fabricación. Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano se forman preferiblemente a partir de los polímeros de etileno/ α -olefina que tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5.

Antecedentes de la invención

Existe la necesidad de obtener formulaciones de adhesivos termofusibles de baja viscosidad (HMA, del inglés hot melt adhesive) y de adhesivos sensibles a la presión (PSA, del inglés pressure sensitive adhesive) libres de disolventes, que mantengan la fuerza de adhesión a altas temperaturas de uso (por ejemplo, 40°C (104°F) y superiores).

También existe la necesidad de obtener formulaciones de adhesivos de baja viscosidad y libres de disolventes que se puedan usar en una variedad de aplicaciones, que incluyen, pero no se limitan a, cierre hermético de estuches o cajas de cartón, en la industria automotriz, artes gráficas, materiales no tejidos, ensamblaje de paneles, cintas de alto rendimiento, adhesivos termofusibles de contacto, revestimientos de paneles de cartón, tintas, productos para el cuidado personal y cosméticos, agentes de estanqueidad, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta para alfombras, y adhesivos para trabajos de madera.

Actualmente, algunos de los adhesivos sensibles a la presión de alto rendimiento (PSA) basados en copolímeros de bloque de estireno (SBC, del inglés styrene block copolymers) de alto peso molecular (MW, del inglés molecular weight) sólo se pueden producir usando disolventes. Estos no se pueden aplicar partiendo de una masa termofusible, debido a su alta viscosidad (peso molecular). La tendencia es a usar adhesivos libres de disolventes por razones, tanto medioambientales como de costes. También, los adhesivos termofusibles reactivos basados en la química del uretano son costosos y presentan problemas de seguridad, puesto que utilizan la química del isocianato.

La solicitud de patente publicada nº 2005/0043455 describe ceras de homopolímero o copolímero de poliolefinas cristalinas, modificadas por radicales libres con un compuesto de silano, y que tiene una viscosidad, como se midió a 170°C, de entre 10 y 50.000 mPa.s, y un calor de fusión de >10 J/g. El compuesto de silano usado para la modificación incluye al menos un doble enlace olefínico y al menos un radical alcoxi unido directamente al silicio. Las ceras de poliolefinas usadas para la modificación se preparan usando un catalizador de metaloceno (véase el resumen). Esta referencia describe el uso de altos niveles de iniciador de radicales libres, 0,1 a 10 por ciento en peso, basado en cera de poliolefinas, con respecto a la cantidad de silano empleada, 0,1 a 40 por ciento en peso, basado en la cera de poliolefinas, por ejemplo, véase párrafos [0097], [0098] y [0116]. La patente europea EP 0 944 670 B 1 describe una composición elastomérica reticulable que incluye un elastómero de interpolímero de etileno y alfa-olefina injertado con silano con una dureza (Shore A) \leq de 85, y, opcionalmente, un polímero de olefina cristalino. La exposición a la humedad convierte la composición reticulable en una composición elastomérica injertada y reticulada no porosa, que tiene una dureza (Shore A) \leq de 85 y una resistencia a la abrasión que es mayor que la de la composición reticulable (véase el resumen). Esta patente describe el uso de una cantidad preferida de silano, de 0,1 a 3,5 por ciento en peso, y de niveles relativamente altos de iniciador, con una relación de silano a iniciador de 10:1 a 30:1 (por ejemplo, véase párrafos [0026] y [0027]).

La patente internacional publicada nº WO 2005/100501 describe un artículo que comprende 1) un componente funcionalizado, 2) agente de pagajosidad, y 3) un polímero de olefina, que comprende una o más de olefinas de C₃ a C₄₀, opcionalmente una o más diolefinas, y menos de 5 moles de etileno, y que tienen un valor de ensayo de pelado en T de un Newton o mayor, un índice que reticulación (g') de 0,95 o menor, medido en la Mz del polímero; y un Mw de 100.000 o menor. El componente funcional se selecciona del grupo que consiste en polímeros funcionalizados, oligómeros funcionalizados y agentes beta nucleantes (véase el resumen). Los ejemplos experimentales en esta referencia se dirigen principalmente a polímeros a base de polipropileno injertados con anhídrido maléico.

La patente de EE.UU. 5.824.718 describe polímeros de etileno sustancialmente lineales injertados con silano, curables, que son útiles como revestimientos de alambres y cables, burleteado, fibras. Estos polímeros injertados con silano pueden ser, cargados o sin cargar, y se curan rápidamente con respecto a muchos revestimientos comerciales (véase el resumen). Esta patente describe polímeros a base de etileno/ α -olefina con un índice de fluidez en masa fundida preferido (I2) de 0,5 a 200 g/10 min (por ejemplo, véase la columna 4, líneas 7-10). También, véase las patentes relacionadas, patente de EE.UU. 5.741.858 y patente de EE.UU. 6.048.935. La patente de EE.UU. 4.806.594 describe una composición curable en agua que comprende: (a) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros injertados con silano de etileno, propileno, o buteno-1

(véase el resumen). En los ejemplos de esta patente, se silaniza un polietileno de peso molecular relativamente alto (véase ejemplos 1-19).

5 La patente de EE.UU. 5.995.474 describe una composición adhesiva que comprende una poli- α -olefina, mayormente amorfa, injertada con silano, preparada al injertar sobre esta poli- α -olefina amorfa, un compuesto de silano que tiene de 1-3 grupos alcoxi, unidos directamente al silicio, y al menos un doble enlace olefínico que contiene un resto, y a
10 continuación, se reticula la composición adhesiva por medio de agua (véase el resumen). Esta patente se dirige principalmente a polímeros a base de polipropileno. Polímeros injertados adicionales se describen en la patente de EE.UU. 5.994.474; la patente de EE.UU. 5.705.565; la patente de EE.UU. 6.414.102; la patente de EE.UU. 6.043.401; la patente de EE.UU. 5.498.809; la patente de EE.UU. 5.266.627; y la patente europea EP 0850138B1. Composiciones de mezclas injertadas se describen en las patentes de EE.UU. 6.395.791; 6.583.222; 6.583.188. Las
15 siguientes patentes/solicitudes de patente se dirigen principalmente a polímeros base: la patente de EE.UU. 6.172.015; la patente de EE.UU. 6.335.410; la patente de EE.UU. 4.039.560; la solicitud de patente de EE.UU. 2003114322 las solicitudes de patente internacional (WO 01/072855); WO 03/087178; WO 03/040201; WO 90/01503; WO 04/031292; y la solicitud de patente internacional WO 04/035680.

20 Existe la necesidad de obtener poliolefinas silanadas, con excelentes propiedades de adherencia para usar en composiciones adhesivas. Existe además la necesidad de obtener adhesivos libres de disolventes por razones, tanto medioambientales como de costes. Estos problemas han sido satisfechos por las poliolefinas silanadas de la invención, y por las formulaciones adhesivas basadas en estas poliolefinas. Los polímeros silanados usados en las
25 formulaciones adhesivas tienen un rendimiento similar al de las cintas de alto rendimiento basadas en SBC, sin necesidad de un disolvente. Además, los polímeros de poliolefinas silanados descritos en la presente memoria son más económicos y seguros de usar. Asimismo, la química del silano curable en humedad permite el uso de adhesivos termofusibles, tal como en la industria automotriz, aplicaciones bajo el capó, que requieren capacidades de alto rendimiento a altas temperaturas de 40 °C (104°F) o superiores). Las poliolefinas silanadas de la invención se pueden usar para preparar formulaciones adhesivas, tanto para aplicaciones termofusibles como sensibles a la presión.

Compendio de la invención

30 La invención se refiere a poliolefinas injertadas con silano y a mezclas de poliolefinas, y en particular a composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano que tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP a 117°C (350°F). Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano y curados, se forman a partir de polímeros de etileno/ α -olefina que tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5.

35 La invención también proporciona formulaciones adhesivas, basadas en estos polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano. Estas composiciones adhesivas tienen excelentes propiedades adhesivas, que incluyen una temperatura de fallo de adherencia al pelado (PAFT, del inglés peel adhesion failure temperature) mayor que, o igual a, 43°C (110°F) y una temperatura de fallo de adherencia por cizalla (SAFT, del inglés shear adhesion failure temperature) mayor que, o igual a, 60°C (140°F).

40 La invención también contempla la preparación de los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano, haciendo reaccionar un polímero de etileno/ α -olefina, que tiene una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5, con al menos un compuesto de silano y al menos un iniciador, y donde, la relación en peso del "al menos un compuesto de silano " a la del "al menos un iniciador" es de 20:1 a 400:1, y preferiblemente de 30:1 a 400:1, más preferiblemente de 30:1 a 200:1, aún más preferiblemente de 30:1 a 100:1. En otro aspecto de la invención, la relación en peso del "al menos un compuesto de silano " a la del "al menos un iniciador" es de 40:1 a 400:1, preferiblemente de 40:1 a 200:1, y más preferiblemente de 40:1 a 100:1.

45 La invención también proporciona composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, formado a partir de al menos un compuesto de silano, y donde la cantidad del compuesto de silano que se injerta sobre el polímero de etileno/ α -olefina es mayor que 0,25 por ciento en peso, y preferiblemente mayor que 0,5 por ciento en peso, más preferiblemente mayor que 1 por ciento en peso, y aún más preferiblemente mayor que 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.

50 En una realización de la invención, el polímero de etileno/ α -olefina contiene una relación de los grupos vinilo terminales con respecto a la suma de todos los insaturados (vinilo, vinilideno, cis, y trans), Rv, entre 0,001 y 0,5, preferiblemente entre 0,01 y 0,4, y más preferiblemente entre 0,1 y 0,3, como se determinó según RMN de H1.

55 La invención también proporciona otras poliolefinas injertadas con silano, tales como los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano, y proporciona mezclas de poliolefinas injertadas con silano, como se analiza a continuación.

La invención además proporciona resinas y composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/ α -olefina, y donde la composición tiene mejores propiedades mecánicas, comparada con una composición similar que contiene el polímero base de

etileno/ α -olefina, en lugar del polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado. Las propiedades mecánicas, tanto para la composición de la invención como para la composición comparativa, se midieron usando las mismas condiciones de ensayo.

- 5 Las poliolefinas injertadas con silano de la invención pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones, como se describe en la presente memoria.

Las composiciones de la invención pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones, como se describe en la presente memoria.

- 10 Los métodos o procedimientos de la invención pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones, como se describe en la presente memoria.

Descripción de las figuras

La Figura 1, ilustra perfiles de tensión-deformación de resinas injertadas con silano curadas y las respectivas resinas base (EO1 y EO2).

- 15 La Figura 2, ilustra perfiles de "módulo de almacenamiento (G') frente a temperatura" de las resinas injertadas con silano curadas y las respectivas resinas base (EO1 y EO2).

La Figura 3, ilustra perfiles de TMA (analizador termomecánico) de resinas injertadas con silano curadas y las respectivas resinas base (EO1 y EO2).

La Figura 4, ilustra perfiles de "adherencia por pelado al acero inoxidable frente a tiempo" de dos resinas silanadas curadas.

- 20 La Figura 5, ilustra perfiles de "SAFT (temperatura de fallo de adherencia por cizalla) frente a tiempo" de dos resinas silanadas curadas.

Descripción detallada de la invención

Poliolefinas silanadas

- 25 La invención se refiere a poliolefinas injertadas con silano y a mezclas de poliolefinas, y en particular, a polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano, que tienen una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP a 117°C (350°F) y a composiciones basadas en estos polímeros. Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano se forman a partir de polímeros de etileno/ α -olefina que tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5. Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano se pueden curar (reticular) tras su exposición a la humedad, y la reacción de curado se puede acelerar en presencia de un catalizador de curado o activador. La invención también proporciona formulaciones adhesivas preparadas a partir de dichos polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano.

- 30 En una realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen una viscosidad en masa fundida de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y los subintervalos de 2.000 cP a 50.000 cP se incluyen y describen en la presente memoria. La viscosidad en masa fundida se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad en masa fundida es de 4.000 cP a 40.000 cP, y más preferiblemente entre 5.000 cP y 30.000 cP. En otra realización, la viscosidad en masa fundida es de 4.000 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente entre 6.000 cP y 18.000 cP.

- 35 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen un peso molecular promedio en número de 5.000 a 25.000, preferiblemente de 6.000 a 20.000, y más preferiblemente de 7.000 a 16.000. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de 5.000 a 25.000, y se describen en la presente memoria. En otra realización, el peso molecular promedio numérico es de 6.000 a 15.000, y más preferiblemente de 7.000 a 14.000. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad "g/mol."

- 40 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 50.000, preferiblemente de 12.000 a 40.000, y más preferiblemente de 14.000 a 32.000. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de 10.000 a 50.000, y se describen en la presente memoria. En otra realización, el peso molecular promedio en peso es de 10.000 a 40.000, preferiblemente de 11.000 a 30.000, y más preferiblemente de 12.000 a 26.000. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de 10.000 a 40.000, y se describen en la presente memoria.

- 45 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3,5 ó de 1,5 a 4, y más preferiblemente de 2 a 3. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de la distribución de pesos moleculares de 1 a 5, y se describen en la presente memoria.

En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferiblemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de densidades de 0,84 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y se describen en la presente memoria.

La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar los polímeros de etileno injertados con silano de la presente invención, injertando restos de silano a insaturados residuales en la cadena polimérica y/o a grupos saturados en la cadena polimérica de un polímero de etileno/ α -olefina. El polímero puede estar presente en forma de una mezcla de dos o más poliolefinas.

En una realización, la cantidad de silano usado en la reacción de injerto es mayor que, o igual a, 2 por ciento en peso, preferiblemente mayor que, o igual a, 3 por ciento en peso, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva, y la relación en peso de silano a iniciador, es de 20:1 a 400:1, preferiblemente de 30:1 a 400:1, más preferiblemente de 30:1 a 200:1, y aún más preferiblemente de 30:1 a 100:1, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 20:1 a 400:1. Estos valores individuales y los subintervalos se describen en la presente memoria. En otra realización, la relación en peso de silano a iniciador es de 40:1 a 400:1, preferiblemente de 40:1 a 300:1, más preferiblemente de 40:1 a 200:1, y aún más preferiblemente de 40:1 a 100:1.

En otra realización, la cantidad de constituyente de silano injertada en la cadena polimérica es mayor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva (o basado en el peso inicial del o de los compuestos de silano añadidos a la composición reactiva), como se determinó mediante análisis por FTIR. En una realización más, esta cantidad es mayor que uno por ciento en peso, y en aún otra realización, esta cantidad es mayor que dos por ciento en peso. Todos los valores individuales y los subintervalos mayores que 0,5 por ciento en peso se consideran dentro del alcance de esta invención, y se describen en la presente memoria.

En aún otra realización de la invención, el polímero de etileno/ α -olefina contiene una relación de los grupos vinilo terminales con respecto a la suma de todos los insaturados (vinilo, vinilideno, cis, y trans), Rv, de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, como se determinó según RMN de H1. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,001 a 0,5 se incluyen y describen en la presente memoria.

La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/ α -olefina, y en donde la composición tiene una resistencia media a la rotura mayor que la resistencia media a la rotura de una composición similar, que comprende el polímero base de etileno/ α -olefina, en lugar del polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y curado. En una realización preferida, la resistencia media a la rotura de la composición de la invención es mayor que la resistencia media a la rotura de una composición similar en al menos 15 por ciento, preferiblemente en al menos 25 por ciento, y lo más preferiblemente en al menos 50 por ciento.

La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/ α -olefina, y en donde la composición tiene un alargamiento medio a la rotura mayor que el alargamiento medio a la rotura de una composición similar, que comprende el polímero base de etileno/ α -olefina, en lugar del polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y curado. En una realización preferida, el alargamiento medio a la rotura de la composición de la invención es mayor que el alargamiento medio a la rotura de una composición similar en al menos 15 por ciento, preferiblemente en al menos 25 por ciento, y aún más preferiblemente en al menos 50 por ciento, y lo más preferiblemente en al menos 100 por ciento.

La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/ α -olefina, y en donde la composición tiene una energía media a la rotura mayor que la energía media a la rotura de una composición similar, que comprende el polímero base de etileno/ α -olefina, en lugar del polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y curado. En una realización preferida, la energía media a la rotura de la composición de la invención es mayor que la energía media a la rotura de una composición similar en al menos 15 por ciento, preferiblemente en al menos 25 por ciento, aún más preferiblemente en al menos 50 por ciento, y lo más preferiblemente en al menos 100 por ciento ó 125 por ciento.

La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, y en donde la composición tiene un módulo de almacenamiento, G', de entre 10⁴ y 10⁶ dyn/cm², a una temperatura de 100°C a 150°C.

La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, y en donde la diferencia de porcentajes en valores absolutos en el módulo de almacenamiento, G', de la composición de la invención a 150°C, y el módulo de almacenamiento de la composición de la invención a 100°C, es menor que 50 por ciento, preferiblemente menor que 25 por ciento, y más preferiblemente menor que 20 por ciento.

La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/ α -olefina, y en donde la composición tiene una

hidrocarboniloxi o hidrocarbamilamino. Los ejemplos de grupos hidrolizables incluyen grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi y alquil o arilamino. Son silanos preferidos los alcoxisilanos insaturados que se pueden injertar sobre el polímero. Estos silanos y su método de preparación están descritos con mayor detalle en la patente de EE.UU. n° 5.266.627 de Meverden, et al., que se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia. Los silanos preferidos incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (γ -(met)acriloxipropil trimetoxisilano), y mezclas de los mismos.

La cantidad de silano usada, puede variar dependiendo de la naturaleza del polímero de etileno, el silano, las condiciones de procesamiento, la eficiencia del injerto, la aplicación final, y factores similares. Para aplicaciones de los adhesivos de la invención, la cantidad de silano usado en una extrusión reactiva para injertar una resina base es de al menos 2 por ciento en peso, preferiblemente de al menos 4 por ciento en peso, o de al menos 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva. En otra realización, la cantidad de silano usada en una extrusión reactiva para injertar una resina base es de al menos 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.

15 Reacción de injerto

Hay varios tipos de compuestos que pueden iniciar las reacciones de injerto mediante descomposición para formar radicales libres, que incluyen azo-compuestos, peroxiácidos y peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquilo, y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Muchos de estos compuestos y sus propiedades se han descrito (referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. en "Polymer Handbook," 4ª ed., Wiley, New York, 1999, sección II, pp. 1-76). Es preferible que la especie que se forma por la descomposición del iniciador sea un radical libre basado en oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione de peroxiésteres, peroxicetales de ácido carboxílico, peróxidos de dialquilo, y peróxidos de diacilo.

El silano se puede injertar en el polímero mediante cualquier método convencional, de forma típica en presencia de un iniciador de radicales libres, por ejemplo, peróxidos y azo-compuestos, etc., o por radiación ionizante. Se prefieren los iniciadores orgánicos, tales como cualquiera de los iniciadores de peróxido, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroato de t-butilo, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil peroxi)hexano, peróxido de laurilo, y paracetato de terc-butilo, peróxido de t-butil- α -cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peroxibenzoato de t-amilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, α,α' -bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropilbenceno, α,α' -bis(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, y 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano. Un azo-compuesto adecuado es nitrito de azobisisobutilo.

La cantidad de iniciador y de silano empleada afectará la estructura final del polímero injertado con silano, tal como, por ejemplo, el grado de injerto en el polímero injertado y el grado de reticulación en el polímero curado. La estructura resultante, a su vez, afectará a las propiedades físicas y mecánicas del producto final. Típicamente, la cantidad de iniciador y de silano empleada no excederá la que se determine que proporciona el nivel deseado de reticulación, y las propiedades resultantes en el polímero.

La reacción de injerto debe realizarse en condiciones que maximicen los injertos sobre la cadena principal del interpolímero, y minimicen las reacciones colaterales, tal como la homopolimerización del agente de injerto, que no se injerta en el interpolímero de olefina. La reacción de injerto puede realizarse en masa fundida, en disolución, en estado sólido, en un estado de hinchamiento. La silanación puede realizarse en una amplia variedad de equipos, tales como, pero no se limitan a, extrusoras de doble husillo, extrusoras de un solo husillo, dispositivos Brabender, reactores discontinuos.

La cantidad de iniciador puede variar, pero para aplicaciones de los adhesivos de la invención, se usa al menos 100 ppm de iniciador, preferiblemente al menos 300 ppm de iniciador, basado en la cantidad total de la composición reactiva. El iniciador puede estar presente en una cantidad de 300 ppm a 1.500 ppm ó 2.000 ppm. Todos los valores individuales y los subintervalos entre 300°C y 2.000°C se incluyen en la presente memoria y se dan a conocer en la presente memoria. La relación en peso de silano a iniciador también puede variar, pero para las aplicaciones de los adhesivos de la invención, la relación en peso silano:iniciador es preferiblemente de 20:1 a 400:1, y más preferiblemente de 30:1 a 400:1, y aún más preferiblemente de 48:1 a 350:1, o de 55:1 a 333:1. En otra realización, la relación en peso silano:iniciador es preferiblemente de 30:1 a 300:1, y más preferiblemente de 30:1 a 200:1, y aún más preferiblemente de 30:1 a 100:1. En otra realización, la relación en peso silano:iniciador es de 40:1 a 400:1, preferiblemente de 40:1 a 300:1, y más preferiblemente de 40:1 a 200:1, y aún más preferiblemente de 40:1 a 100:1. Estas relaciones de silano a iniciador, equilibradas con la eficiencia de injerto de la reacción, han dado como resultado polímeros injertados con silano que proporcionan excelentes propiedades de adherencia.

Se ha encontrado que mezclar la resina con el silano y el iniciador en la primera etapa de una extrusora, a temperaturas de fusión típicamente de 120°C a 260°C, preferiblemente de 130°C a 250°C, ha producido resinas suficientemente silanadas. Todos los valores de temperatura individuales y los intervalos de 120°C a 260°C se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

5 Como se analizó antes, la reacción de injerto debe realizarse en condiciones que maximicen los injertos sobre la cadena principal del interpolímero, y minimicen las reacciones colatelares, tal como la homopolimerización del agente de injerto, que no está injertado en el interpolímero de olefina. Algunos agentes de silano experimentan una mínima o ninguna homopolimerización, debido a características estéricas de la estructura molecular, baja reactividad y/o otras razones.

Curado de poliolefina silanada

10 El curado (reticulación) se potencia con un catalizador reticulante, y se puede usar cualquier catalizador que potencie eficazmente la reticulación del silano injertado en particular. Estos catalizadores incluyen, de manera general, bases orgánicas, ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos, que incluyen titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño. Se pueden usar dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, caprilato de cinc y naftenato de cobalto. La cantidad de catalizador dependerá del sistema particular en cuestión. Un catalizador o una mezcla de catalizadores pueden estar presentes en una cantidad de 0, 01 por ciento en peso a 1,0 por ciento en peso, incluyendo todas las cantidades individuales y subintervalos intermedios, y basado en el peso total de los componentes de la composición en cuestión.

15 En cierta realización de la invención descrita, se pueden emplear de forma eficaz sistemas dobles de reticulación, que usen una combinación de radiación, calor, humedad y etapas de reticulación. Por ejemplo, puede ser deseable emplear agentes de reticulación de peróxido en combinación con agentes de reticulación de silano, agentes de reticulación de peróxido en combinación con radiación, o agentes de reticulación que contienen azufre en combinación con agentes de reticulación de silano. Los sistemas de reticulación dobles se describen, y analizan en, las patentes de EE.UU. n°s. 5.911.940 y 6.124.370.

Polímeros de etileno/ α -olefina

25 Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano son interpolímeros de etileno y al menos un comonomero adecuado.

Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención, tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5, y más preferiblemente de 1 a 3. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen y describen en la presente memoria.

30 Los comonomeros preferidos incluyen, pero no están limitados a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno halosustituido, estireno sustituido de alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el etileno se copolimeriza con una α -olefina de C₃-C₂₀. Los comonomeros preferidos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

40 Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano tienen una viscosidad en masa fundida de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y los subintervalos de 2.000 cPa 50.000 cP se incluyen y describen en la presente memoria. La viscosidad en masa fundida se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad en masa fundida es de 4.000 cP a 40.000 cP, y más preferiblemente de 5.000 cP a 30.000 cP. En otra realización, la viscosidad en masa fundida es de 4.000 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente de 6.000 cP a 18.000 cP.

45 En una realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano tienen un índice de fusión (I_2) de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferiblemente de 250 g/10 min a 1.900 g/10 min y más preferiblemente de 300 g/10 min a 1.500 g/min, como se determinó usando ASTM D-1238 (190°C, carga de 2,16 kg). Todos los valores individuales y los subintervalos de 200 g/10min a 3.500 g/10min se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. En otra realización, el índice de fusión (I_2) es de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferiblemente de 450 g/10 min a 1.900 g/10 min, y más preferiblemente de 450 g/10 min a 1.500 g/10 min, como se determinó usando ASTM D-1238 (190°C, carga de 2,16 kg).

50 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000, preferiblemente de 5.000 a 25.000, y más preferiblemente de 6.000 a 14.000. En otra realización, el peso molecular promedio en número es de 5.000 a 15.000. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de 4.000 a 30.000, y se describen en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad "g/mol."

55 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000, y más preferiblemente de 12.000 a 26.000. En otra realización, el peso molecular promedio en peso es de 10.000 a 30.000. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de 8.000 a 60.000, y

se describen en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad "g/mol."

5 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un porcentaje de cristalinidad menor que, o igual a, 60 por ciento, preferiblemente menor que, o igual a, 40 por ciento, y más preferiblemente menor que, o igual a, 35 por ciento, y aún más preferiblemente menor que, o igual a, 25 por ciento ó 15 por ciento, como se midió mediante DSC. Preferiblemente, estos polímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 60 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 2 por ciento a 60 por ciento. Estos valores individuales y subintervalos se describen en la presente memoria.

10 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención, tienen una incorporación de comonomero en el polímero final mayor que 2% en moles, preferiblemente mayor que 3% en moles, basado en el total de moles de los monómeros polimerizables. La cantidad de incorporación de comonomero puede ser mayor que 6 por ciento en moles, e incluso puede ser mayor que 10 o 15 por ciento en moles, basado en el peso total de los monómeros polimerizables.

En otras realizaciones, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen una densidad de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferiblemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³.

20 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un peso molecular promedio en número (M_n) menor que, o igual a, 25.000, con pesos moleculares medios en número de 5.000 a 25.000 que son los más preferidos, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 5.000 a 25.000. Estos valores individuales y los subintervalos se describen en la presente memoria.

25 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) menor que, o igual a, 40.000, con pesos moleculares medios en peso de 10.000 a 40.000 que son los más preferidos, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 10.000 a 40.000. Estos valores individuales y los subintervalos se describen en la presente memoria.

30 Los ejemplos de copolímeros de etileno/ α -olefina adecuados para la invención incluyen los polímeros AFFINITY™, disponibles de The Dow Chemical Company. Otros ejemplos de copolímeros de etileno/ α -olefina adecuados para la invención, incluyen los polímeros de etileno de bajo peso molecular descritos en las patentes de EE.UU. n.ºs. 6.335.410, 6.054.544 y 6.723.810. Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloque de etileno y α -olefinas, y otros copolímeros e interpolímeros de bloque a base de etileno conocidos en la técnica.

35 Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano pueden ser polímeros "homogéneos" o "homogéneamente ramificados" preparados usando los catalizadores de geometría impedida, como se describe en las patentes de EE.UU. n.ºs. 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187; 6.034.021; 5.321.106 (la solicitud de patente europea EP 0 468.651); 6.118.013 (la solicitud de patente europea EP 0 514 828); y la solicitud de patente internacional WO 93/19104 (las patentes de EE.UU. 5.374.696; 5.532.394; 5.723.398); y la solicitud de patente internacional WO 95/00526 (las patentes de EE.UU. 5.470.993; 5.556.928; 5.624.878); Otra clase adecuada de catalizadores usada para preparar tales polímeros, es la de los catalizadores de metaloceno descritos en las patentes de EE.UU. n.ºs. 5.044.438; 5.057.475; 5.096.867. y 5.324.800. Los catalizadores de geometría impedida pueden ser considerados como catalizadores de metaloceno, y ambos se denominan a veces en la técnica "catalizadores de sitio único". Otros polímeros adecuados para usar en la invención se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810.

45 Los polímeros de etileno/alfa-olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano se pueden polimerizar en dos reactores, se polimeriza un primer polímero en un primer reactor, y se polimeriza un segundo polímero (de mayor peso molecular y/o de diferente densidad, y/o que es heterogéneo) en un segundo reactor, que está conectado en serie, o en paralelo, al reactor en el que se produce el primer polímero. Esta polimerización doble se usa para preparar mezclas poliméricas en el reactor que tienen propiedades deseadas. Un ejemplo de esto, se describe en la solicitud de patente internacional WO 94/00500.

Polímeros de propileno/ α -olefina

55 En otra realización, las anteriores reacciones de silanación y/o curado se pueden usar para silanar y/o curar otros polímeros basados en olefina, además de los polímeros de etileno/ α -olefina. Por ejemplo, la silanación y el curado, como se describió previamente, de polímeros de propileno/ α -olefina, que contienen al menos 50% en moles de propileno polimerizado, se incluyen dentro del alcance de la invención. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen los polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y los polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), los polímeros LICOCENE™ (Clariant), los polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), los polímeros REXTAC™ (Hunstman) y los polímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Otros polímeros

adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloque de etileno y α -olefinas, y otros copolímeros e interpolímeros de bloque a base de propileno conocidos en la técnica.

5 La invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F)

10 En una realización preferida, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen una distribución de pesos moleculares menor que, o igual a, 5, y preferiblemente menor que, o igual a, 4. Más preferiblemente, los polímeros de etileno/ α -olefina tienen una distribución de pesos moleculares de 1,5 a 3,5, y más preferiblemente de 2 a 3. Todos los valores individuales y los subintervalos de 1,5 a 5 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

15 Los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano son interpolímeros de propileno y al menos un comonómero adecuado. Los comonómeros preferidos incluyen, pero no están limitados a, etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno halosustituido, estireno sustituido de alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el comonómero es una α -olefina de C₂ o una de C₄-C₂₀. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno y más preferiblemente, incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

20 En una realización preferida, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un porcentaje de cristalinidad menor que, o igual a, 60 por ciento, preferiblemente menor que, o igual a, 40 por ciento, y más preferiblemente menor que, o igual a, 35 por ciento, como se midió mediante DSC. Preferiblemente, estos polímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 60 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 2 por ciento a 60 por ciento. Todos los valores individuales y los subintervalos se describen en la presente memoria.

25 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención, tienen una incorporación de comonómero en el polímero final mayor que 2% en moles, preferiblemente mayor que 3% en moles, basado en el total de moles de monómeros polimerizables. La cantidad de incorporación de comonómero puede ser mayor que 6 por ciento en moles, e incluso puede ser mayor que 10 por ciento en moles, basado en el peso total de monómeros polimerizables.

30 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención, tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,89 g/cm³, y más preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,88 g/cm³. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³ se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

35 En una realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano, tienen una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP, y preferiblemente de 250 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y los subintervalos de 250 cPa 50.000 cP se incluyen y describen en la presente memoria. La viscosidad en masa fundida se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad en masa fundida es de 500 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente de 1.000 cP a 10.000 cP.

40 En otra realización, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un peso molecular promedio en número de 3.000 a 35.000, preferiblemente de 5.000 a 20.000, y más preferiblemente de 6.000 a 15.000. Todos los valores individuales y los subintervalos de 3.000 a 35.000 se incluyen y describen en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad "g/mol."

45 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención, tienen un peso molecular promedio en peso de 6.000 a 70.000, preferiblemente de 10.000 a 40.000, y más preferiblemente de 12.000 a 30.000. Todos los valores individuales y los subintervalos de 6.000 a 70.000 se incluyen y describen en la presente memoria.

50 Mezclas de poliolefinas silanadas

En otra realización de la invención, una mezcla de dos o más poliolefinas se somete a silanación y/o curado, usando los silanos y agentes de curado como se analizó previamente.

55 El silano se puede hacer reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefinas, al mezclar los polímeros individuales con el silano y el iniciador, en la primera etapa de una extrusora de reactor. Las temperaturas de procesamiento a las que tiene lugar la reacción (injerto de silano) están típicamente entre 150°C y 260°C, preferiblemente entre 200°C y 235°C, dependiendo del tiempo de residencia y de la vida media del iniciador. La

reacción de injerto se debe realizar en condiciones que maximicen los injertos sobre la cadena principal polimérica, y minimicen las reacciones colaterales.

- 5 En una realización, la mezcla de resinas contiene un polímero de etileno/ α -olefina y un polímero de propileno/ α -olefina. Los polímeros de etileno/ α -olefina y los polímeros de propileno/ α -olefina adecuados incluyen, pero no se limitan a, los descritos previamente.

Aditivos

- 10 Típicamente, los polímeros y las resinas usados en la invención se tratan con uno o más agentes estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan típicamente, con uno o más agentes estabilizantes antes de una extrusión o de otros procedimientos de fusión. Otros aditivos poliméricos incluyen, pero no están limitados a, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, agentes antideslizantes de cargas, ignífugos, plastificantes, auxiliares de procedimiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes.

- 15 La invención también proporciona una composición que comprende un producto de reacción, que resulta de combinar al menos un polímero de etileno/ α -olefina que tiene una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5, al menos un compuesto de silano, y al menos un agente iniciador, y en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

- 20 Una composición de la invención puede comprender además, una o más poliolefinas seleccionadas del grupo que consiste en homopolímeros de polietileno, polímeros de etileno/ α -olefina, homopolímeros de polipropileno y polímeros de etileno/ α -olefina.

En otra realización, una composición de la invención puede comprender además al menos un polímero de estireno-etileno-butileno-estireno. En una realización adicional, la composición comprende además, al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes de pegajosidad, aceites, ceras y combinaciones de los mismos.

- 25 En otra realización, la invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), y formada a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1,5 a 3,5. En una realización adicional, la composición comprende además, al menos un polímero de estireno-etileno-butileno-estireno. En aún otra realización, la composición comprende además, al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes de pegajosidad, aceites, ceras y combinaciones de los mismos.

- 30 La invención también proporciona una composición que comprende una mezcla, que comprende al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, en donde, el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°C). En otra realización, el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, comprendiendo además la composición de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, comprendiendo además la composición de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos una cera, basado en el peso total de la composición. En otra realización, la composición comprende además por lo menos un agente de pegajosidad, y se puede formar un artículo a partir de dicha composición. En otra realización, la composición comprende además por lo menos una cera, o por lo menos un aceite.

- 45 Composiciones adhesivas

- Las composiciones adhesivas (adhesivo termofusible (HMA) y adhesivos sensibles a la presión (PSA)), basadas en uno o más polímeros injertados con silano o sus mezclas, como se describió previamente, pueden prepararse mediante técnicas convencionales, tal como mezclando en estado fundido los constituyentes de la formulación en un dispositivo mezclador, con o sin catalizadores de curado. Las composiciones adhesivas de la presente invención, muestran mejor resistencia al calor en comparación con adhesivos termofusibles de calidad normal de empaquetado, diseñadas para las temperaturas de aplicación de 177°C (350°F), y también tienen viscosidades que son flexibles a temperaturas de aplicación menores que 149°C (300°F).

La viscosidad de las composiciones adhesivas dependerá de la aplicación de uso final. En adhesivos para cartón y cierre hermético, las viscosidades típicas están en el intervalo de 500-1.500 cP, a 177°C (350°F).

- 55 Las composiciones adhesivas se caracterizan además por tener bajas densidades flexibles para procedimientos de reciclado y repulpado. Los adhesivos muestran excelente resistencia al calor, y tienen unos valores de temperatura de adherencia por pelado (PAFT) mayores que 43°C (110°F), preferiblemente mayores que 50°C (122°F), y más

preferiblemente mayores que 60°C (140°F). Los adhesivos también muestran excelente flexibilidad a baja temperatura. Esta combinación de propiedades hacen que estos adhesivos sean adecuados como adhesivos para empaquetado a baja temperatura de aplicación, al igual que, como adhesivos para empaquetado de uso general.

- 5 Los polímeros o mezclas de polímeros injertados con silano, como se analizó previamente, estarán presentes preferiblemente, en cantidades de 20 por ciento a 65 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación adhesiva. Todos los valores individuales y los subintervalos de 20 por ciento a 65 por ciento en peso, se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Preferiblemente, los polímeros o mezclas de polímeros injertados con silano, estarán presentes en una cantidad de 25 por ciento a 45 por ciento en peso, y más
10 preferiblemente de 30 por ciento a 40 por ciento en peso.

Adicionalmente, o alternativamente, los polímeros o mezclas de polímeros injertados con silano se pueden combinar con los siguientes: (a) otros homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de etileno, que incluyen, pero no se limitan a, polietileno de baja densidad, al igual que, versiones maleadas o injertadas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de-n-butilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo; (b) homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de propileno; (c) copolímeros de bloque de aspecto semejante al caucho, que incluyen los que tienen la configuración general A-B-A tribloques, A-B-A-B-A-B multibloques, A-B dibloques y copolímeros radiales; y (d) otros polímeros basados en olefinas. Los polímeros adecuados incluyen los polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y los polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), los polímeros LICOCENE™ (Clariant), los polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), los polímeros REXTAC™ (Hunstman) y los polímeros VESTOPLAST™ (Degussa), y polipropileno de alto impacto. Otros polímeros adecuados incluyen poliolefinas de bajo peso molecular, como se describe en las patentes de EE.UU. n°s. 5.917.100; 5.750.813 y 6.107.530. Los polímeros adicionales se pueden usar en cantidades de hasta aproximadamente 20 por ciento en peso, aunque, la cantidad de polímeros adicionales puede aumentar o disminuir, y dependerá de las propiedades y aplicación, o aplicaciones, deseadas del adhesivo final.

25 En una realización, la composición adhesiva contiene al menos los siguientes:

1. a) de 20 por ciento a 65 por ciento en peso, en el adhesivo, de al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP (a 177°C (350°F)), una distribución de pesos moleculares mayor que 1, y menor que, o igual a, 3,5, y una densidad de 0,855 a 0,895 g/cm³;
- 30 2. b) de 10 por ciento a 60 por ciento, en peso en el adhesivo, de al menos una resina pegajosa; y
3. b) de 0 por ciento a 40 por ciento, en peso en el adhesivo, de al menos una cera.

En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos los siguientes:

1. (a) 25-100 por ciento, en peso en el adhesivo, de al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una densidad de 0,86 a 0,88 g/cm³, y una viscosidad en masa fundida a 177°C (350°F) de 3.500 a 50.000 cP, y preferiblemente de 3.500 a 20.000 cP;
- 35 2. (b) 0-50 por ciento, en peso en el adhesivo, de al menos un agente de pegajosidad.
3. (c) 0-35 por ciento, en peso en el adhesivo, de al menos una cera, que se selecciona preferiblemente de cera parafínica, cera cristalina, o una cera preparada a partir de un catalizador de metaloceno o de geometría impedida que tiene una densidad de 0,885 a 0,97 g/cm³ y una viscosidad en masa fundida a 177°C (350°F) de 10 to 2.000 cP, o combinaciones de las mismas.
- 40

En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y/o al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y en donde, el polímero, o los polímeros, injertados con silano están presentes en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición contiene además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición.

En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y/o al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y en donde, el polímero, o los polímeros, injertados con silano están presentes en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición contiene además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos una cera, basado en el peso total de la composición.

En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y/o al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y la composición tiene:

1. a) una temperatura de fallo de adherencia por pelado (PAFT) mayor que, o igual a, 43°C (110°F), y/o
2. b) una temperatura de fallo de adherencia por cizalla (SAFT) mayor que, o igual a, 60°C (140°F);

5 En otra realización, la invención proporciona composiciones que comprenden al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y/o al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y al menos un polímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). En una realización adicional, la composición comprende además por lo menos un agente de pegajosidad, y/o al menos un aceite y/o al menos una cera.

10 Las ceras útiles en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, ceras parafínicas, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras degradadas térmicamente, ceras de polietileno obtenidas como subproductos, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas, tales como las ceras hidroxí-estearamida y ceras de amidas grasas. Es usual en la técnica usar la terminología "ceras sintéticas de alto punto de fusión" para incluir las ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de polietileno obtenidas como subproductos y ceras de Fischer-Tropsch. Las ceras adecuadas también incluyen las descritas en las patentes de EE.UU. n.ºs. 6.335.410, 6.054.544 y 6.723.810.

15 Los ejemplos de resinas pegajosas incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos cicloalifáticos y aromáticos, e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y mezclas de los mismos. Estas resinas pegajosas que tienen un punto de reblandecimiento, por anillo y por bola, de 70°C a 150°C, tendrán típicamente una viscosidad a 177°C (350°F), medida usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 3.000 centipoise. Ejemplos útiles
20 incluyen Eastotac® H-100, H-115, H-130 y H-142 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas con puntos de reblandecimiento de 100°C, 115°C y 130° y 142°C°, respectivamente. Estas resinas están disponibles en calidad E, calidad R, calidad L y calidad W, que indican diferentes niveles de hidrogenación, siendo E el menos hidrogenado y W el más hidrogenado.

25 Otras resinas pegajosas útiles incluyen Escorez® 5300, 5637 y 5400, resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas, y Escorez® 5600, una resina hidrocarbonada de petróleo modificada aromática parcialmente hidrogenada. Todas estas resinas están disponibles de ExxonMobil Chemical Co., en Houston, Texas. Otras resinas pegajosas incluyen Wingtack® Extra, que es una resina hidrocarbonada de petróleo aromática y alifática, disponible de Goodyear Chemical Co., en Akron, Ohio; Herculite® 2100, una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada; y Zonatac® 105 y 501 Lite, que son resinas de
30 terpeno estirenadas preparadas a partir de d-limoneno y disponibles de Arizona Chemical Co., en Panama City, Florida.

Pueden añadirse agentes estabilizantes y antioxidantes para proteger el adhesivo de la degradación, provocada por las reacciones con oxígeno, que son inducidas por cosas tales como el calor, la luz o el catalizador residual de las materias primas. El disminuir la temperatura de aplicación, como en la presente invención, también ayuda a reducir
35 la degradación. Tales antioxidantes están comercialmente disponibles de Ciba-Geigy, situada en Hawthorn, N.Y. e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076 que son antioxidantes fenólicos impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como eliminadores de radicales libres y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos® 168, disponible de Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios, que no se usan generalmente solos y se usan principalmente como agentes
40 de descomposición de peróxidos. Otros antioxidantes disponibles incluyen, pero no están limitados a, LTDP Cyanox®, disponibles de Cytec Industries en Stamford, Conn. y Etanox® 1330, disponibles de Albemarle Corp. en Baton Rouge, Louisiana. Muchos otros antioxidantes están disponibles para uso por ellos mismos o en combinación con otros de dichos antioxidantes. Cuando se emplea, el antioxidante está típicamente presente en una cantidad menor que 0,5 por ciento en peso, preferiblemente menor que 0,2 por ciento en peso, basada en el peso total de la
45 formulación adhesiva.

El adhesivo puede comprender además un aceite. Los aceites se emplean típicamente para reducir la viscosidad del adhesivo sensible a la presión. Cuando se emplean, los aceites estarán presentes en una cantidad menor que 50, preferiblemente menor que 40, y más preferiblemente menor que 35 por ciento en peso, basada en el peso total de la formulación adhesiva. Ejemplos de clases de aceites incluyen, pero no se limitan a, aceite mineral blanco (tal como aceite Kaydol® disponible de Witco), y aceite nafténico Shellflex® 371 (disponible de Shell Oil Company) y Calsol 5550 (aceite nafténico de Calumet Lubricants).

Las formulaciones adhesivas pueden contener además uno o más catalizadores reticulantes, como se analizó previamente.

55 Los adhesivos pueden prepararse mediante procedimientos estándar de mezcla en estado fundido. En particular, el polímero o mezcla de polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano, el o los agentes de pegajosidad y otros componentes pueden mezclarse en estado fundido bajo una manta de un gas inerte hasta que se obtenga una mezcla homogénea. Cualquier método de mezclamiento que produzca una mezcla homogénea sin degradar los componentes adhesivos es satisfactorio, tal como un depósito equipado con un agitador y un mecanismo opcional de calentamiento. El mezclamiento de los componentes puede tener lugar a temperatura ambiente, o a una

temperatura superior o inferior a la temperatura ambiente, dependiendo de la naturaleza de los componentes a mezclar.

5 Además, los componentes de una formulación adhesiva se pueden añadir a un revestidor por extrusión para su aplicación a un sustrato. Los adhesivos se pueden proporcionar en formas, tales como gránulos, almohadas, o cualquier otra configuración deseada.

10 Los adhesivos son idealmente adecuados para usar en la industria de empaquetado, para el cierre hermético de envolturas y cajas de cartón y para la conformación de bandejas. Estos paquetes se pueden fabricar a partir de materiales, tales como papel kraft virgen y reciclado, papel kraft de alta y de baja densidad, material aglomerado y diversos tipos de papel kraft y material aglomerado tratados y revestidos, y versiones corrugadas de estos materiales. Estos adhesivos también pueden unir materiales compuestos, tales como los tipos de envases usados para envasar bebidas alcohólicas. Estos materiales compuestos pueden incluir material aglomerado estratificado a una hoja de aluminio, el cual se estratifica posteriormente a materiales de tipo película, tales como polietileno, Mylar™, polipropileno, policloruro de vinilideno, etileno acetato de vinilo y otros tipos diversos de películas. Dichos materiales de tipo película también se pueden unir directamente a material aglomerado o a papel kraft, en ausencia de hoja de aluminio. Un experto en la técnica reconocerá que las formulaciones adhesivas de la invención, se pueden usar con una variedad de sustratos en la industria del empaquetado.

20 Los adhesivos también se pueden usar en una variedad de aplicaciones, que incluyen, pero no se limitan a, cierre hermético de estuches o cajas de cartón, en la industria automotriz, artes gráficas, materiales no tejidos, ensamblaje de paneles, cintas de alto rendimiento, HMA para trabajos de madera, adhesivos termofusibles de contacto, revestimientos de paneles de cartón, tintas, productos para el cuidado personal y cosméticos, agentes de estanqueidad, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta para alfombras, y adhesivos para trabajos de madera, y adhesivos para envolver perfiles. .

Otras aplicaciones basadas en polímeros o mezclas de polímeros injertados con silano

25 Los polímeros o mezclas de polímeros injertados con silano, se pueden mezclar con uno o más polímeros termoplásticos o termoestables, y se pueden usar en otras aplicaciones.

30 Los polímeros termoplásticos incluyen las resinas naturales o sintéticas, tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque de estireno, cauchos, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno-ácido carboxílico (EAA), copolímeros de acrilato de etileno, polibutileno, polibutadieno, nylons, policarbonatos, poliésteres, polipropileno, interpolímeros de etileno-propileno tales como caucho de etileno-propileno, cauchos de monómero de etileno-propileno-dieno, polietileno clorado, vulcanatos termoplásticos, polímeros de etilacrilato de etileno (EEA), interpolímeros de etileno y estireno (ESI), poliuretanos, así como polímeros de olefina modificados con injerto, y combinaciones de dos o más de estos polímeros.

35 Las composiciones de mezcla de la presente invención, se pueden usar en una diversidad de aplicaciones que incluyen termoconformado, moldeo por soplado, moldeo por inyección y sobremoldeo, calandrado, conformado de fibras, alambres y cables, revestimiento por extrusión y dispersiones.

40 Los coadyuvantes de procesamiento, que también se denominan plastificantes, también se pueden incluir en cualquiera de los componentes de mezcla individuales o añadir a la mezcla final. Estos incluyen, pero no se limitan a, los ftalatos, tales como el dioctil ftalato y el diisobutil ftalato, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos a partir de refino de petróleo, y resinas líquidas obtenidas de cargas de alimentación de colofonia o petróleo. Ejemplos de clases de aceites útiles como coadyuvantes de procesamiento incluyen aceite mineral blanco, tal como aceite Kaydol™ (disponible de y una marca registrada de Witco), y aceite nafténico Shellflex™ 371 (disponible de y una marca registrada de Shell Oil Company). Otro aceite adecuado es aceite Tuflo™ (disponible de y una marca registrada de Lyondell).

45 Los polímeros injertados con silano de la presente invención, también se pueden usar para mejorar la adherencia del polímero en adhesivos termofusibles, revestimientos por extrusión y sistemas de laminación, cuando se usan como un componente de mezcla.

50 Aún otra ventaja de los polímeros injertados con silano de la presente invención, es que sus bajas cristalinidades les permiten ser dotados de altos niveles de cargas (por ejemplo, talco, negro de humo, sílice, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, etc.) y/o otros aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010, un fenólico impedido; Irgafos 168, un fosfito; etc., aditivos de adherencia (por ejemplo, poliisobutileno), aditivos antibloqueo, colorantes, pigmentos, ceras, agentes nucleantes, aceites extensores, retardantes de llama, y agentes de pegajosidad. La cantidad de carga que se puede incorporar en el polímero injertado con silano, está limitada sólo por la estructura molecular de la composición que contiene la carga y/o el grado hasta el cual la carga no interfiere con las otras mejoras causadas por el polímero. Se pueden alcanzar niveles de sólidos de 70 por ciento en peso, de 80 por ciento en peso o más, basado en el peso combinado de la composición y la carga. Esta alta capacidad de carga es particularmente útil en aplicaciones de mezclas madres, por ejemplo, que usan una cantidad relativamente

pequeña de polímero para introducir una o más cargas y/o aditivos en una cantidad mucho más grande de una composición.

Definiciones

5 Cualquier intervalo numérico referido en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que una propiedad de la composición, física o mecánica, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fusión, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos tales como 100 a 144,
10 155 a 170, 197 a 200, etc., estén enumerados expresamente en esta especificación. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números menores de 10 (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente y se tiene que considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se indican expresamente en esta solicitud.
15 Los intervalos numéricos se han descrito, como se analiza en la presente memoria, en referencia a, viscosidad en masa fundida, índice de fusión, peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso, distribución de pesos moleculares, diversas temperaturas (T_m , T_c), porcentaje de cristalinidad, cantidad de silano, cantidad de agente iniciador, cantidad de catalizador de curado, silano: relación de agente iniciador, porcentaje de comonomero, cantidad de silano injertado, relación de insaturado vinilo terminal, densidad y otras propiedades.

El término "composición," como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

25 Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica," como se usan en la presente memoria, quieren decir una mezcla de dos o más polímeros. Dicha combinación puede ser o no miscible. Dicha combinación puede tener o no separación de fases. Dicha combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina por espectroscopía de transmisión electrónica.

30 El término "polímero," según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, bien del mismo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero, empleado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero y el término interpolímero como se define a continuación. Los términos "polímero de etileno/ α -olefina" y "propileno/ α -olefin" son indicativos de interpolímeros como se describe a continuación.

35 El término "interpolímero," como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, empleado típicamente para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero de etileno/ α -olefina" como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene 50 por ciento en moles o más de monómeros de etileno polimerizados.

40 El término "polímero de propileno/ α -olefina" como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene 50 por ciento en moles o más de monómeros de propileno polimerizados.

45 La expresión "injetado con silano" como se usa en la presente memoria, se refiere al enlace químico de restos que contienen silano, derivados de uno o más agentes de silano, en la cadena principal de la estructura polimérica. Dichos restos se pueden unir dentro de la estructura polimérica (como grupos colgantes), o se pueden unir a un terminal de la estructura polimérica, y uno o más restos de silano se pueden unir entre sí en una posición particular a lo largo de la cadena principal. Además, esta expresión también incluye cantidades menores de restos de silano que conectan dos o más cadenas poliméricas mediante una reacción de reticulación, previamente a cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado.

50 Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un polímero (o interpolímero) de etileno/ α -olefina, en el cual el comonomero de α -olefina está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y sustancialmente todas las moléculas del polímero tienen la misma relación de etileno a comonomero.

Los interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen interpolímeros de etileno lineales, e interpolímeros de etileno sustancialmente lineales.

55 Se incluyen entre los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados los polímeros de etileno, que carecen de ramificaciones de cadena larga, pero presentan ramificaciones de cadena corta, procedentes del comonomero polimerizado en el interpolímero y que están homogéneamente distribuidas, tanto dentro de la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Es decir, los interpolímeros de etileno lineales

homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, justo como en el caso de los polímeros de polietileno de baja densidad lineales o los polímeros de polietileno de alta densidad lineales, preparados usando procedimientos de polimerización de distribución de ramificaciones uniformes, como se describe, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen los polímeros TAFMER™ suministrados por Mitsui Chemical Company, y los polímeros EXACT™ suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810; cuyos contenidos completos se incorporan en la presente memoria como referencia. Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, son aquellos en los que el comonomero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero determinada, y en los que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero.

Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomeros que la cadena principal de polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la cadena principal del polímero. Típicamente, la expresión "sustancialmente lineal" se usa con referencia a un polímero que está sustituido, de media, con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales (incluyendo carbonos, tanto de cadena principal como de ramificaciones) a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

Algunos polímeros pueden estar sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales, más preferiblemente de 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales, y especialmente de 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono totales.

Los ejemplos comerciales de polímeros sustancialmente lineales incluyen los polímeros ENGAGE™ y los polímeros AFFINITY™ (ambos disponibles de The Dow Chemical Company).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Estos difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros convencionales de etileno, lineales, homogéneamente ramificados, descritos por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992 y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales polimerizados con catalizador de Ziegler-Natta, heterogéneos, convencionales (por ejemplo, polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE, por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) o polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), preparados, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al. en la patente de EE.UU. 4.076.698); ni están en la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres, de alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés), copolímeros de etileno y ácido acrílico (EAA, por sus siglas en inglés) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA, por sus siglas en inglés).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, ramificados homogéneamente, útiles en la invención tienen excelente procesabilidad, incluso aunque tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Sorprendentemente, la relación de índices de fluidez de la masa fundida (I_1^{10}/I_2), según ASTM D -1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variarse ampliamente y esencialmente independientemente de la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n o MWD). Este sorprendente comportamiento es completamente contrario a los interpolímeros de etileno lineales convencionales homogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992, y a los interpolímeros de polietileno lineales convencionales heterogéneamente ramificados polimerizados mediante catalizadores de Ziegler-Natta, tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson et al., en la patente de EE.UU. 4.076.698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (ramificados homogéneamente o heterogéneamente) tienen propiedades reológicas, tal que, al aumentar la distribución de peso molecular, el valor I_1/I_2 también aumenta.

El término "cadena principal" se refiere a una molécula discreta, y los términos "polímero" o "polímero en masa", se refieren, en el sentido convencional, al polímero como se forma en el reactor.

"Las ramificaciones de cadena larga" (LCB, por sus siglas en inglés) se pueden determinar mediante técnicas convencionales conocidas en la industria, como espectroscopía de resonancia magnética nuclear de C-13 (C13-RMN) usando, por ejemplo, el método de Randall (Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2 y 3), pp. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación sobre gel, acoplado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación sobre gel, acoplado con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga, y las teorías subyacentes, han sido bien documentado en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G.H. y Stockmayer, W.H., J.

Chem. Phys., 17,1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp.103-112

- 5 En contraste con la expresión "polímero de etileno sustancialmente lineal", la expresión "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, típicamente, el polímero está sustituido con un promedio menor que 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total.

Mediciones

- 10 La viscosidad en estado fundido se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento, que usa un Viscosímetro DVII+ de Brookfield Laboratories y cámaras de muestra desechables de aluminio. El huso utilizado, en general, es un huso termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoises. La muestra se coloca en la cámara, que se inserta a su vez en un dispositivo Thermosel Brookfield y se cierra en el lugar. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del Thermosel Brookfield para asegurar que la cámara no puede girar cuando el huso está insertado y girando. La muestra se calienta hasta la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida está aproximadamente 2,54 cm (1 inch) (aproximadamente 8 gramos de resina) por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. El aparato del viscosímetro se baja y el huso se sumerge en la cámara de muestras. Se sigue bajando hasta que los brazos del viscosímetro se alinean en el Thermosel. Se enciende el viscosímetro y se fija para operar a una velocidad de cizalla que conduce a un torque en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Las lecturas se toman cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se establezcan, punto en el cual, se recoge la lectura final.

- 15 Los pesos moleculares medios y las distribuciones de pesos moleculares para polímeros a base de etileno se pueden determinar con un sistema cromatográfico que consiste, o bien en un Modelo PL-210 o en un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de columna y transportador continuo se hacen funcionar a 140°C para polímeros a base de polietileno. Las columnas son tres columnas de Mixed-B de 10 µm (micrómetros) de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas, a 160°C. El volumen de inyección es 100 microlitros y el caudal fue de 1,0 mililitro/minuto. La calibración del conjunto de columna de GPC se llevó a cabo con patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares, adquiridos de Polymer Laboratories (RU). Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci. Polym. Let., 6,621 (1968)):

$$M_{\text{polyethylene}} = A \times (M_{\text{polystyrene}})^B,$$

- 35 donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0. Los cálculos de pesos moleculares equivalentes para polietileno, se realizaron usando un programa informático Viscotek TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para polímeros a base de polipropileno, se pueden determinar usando relaciones de Mark-Houwink de acuerdo con ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno, a = 0,702 y log K = -3,9 y para polipropileno, a = 0,725 y log K = -3,721. Para muestras a base de polipropileno los compartimientos de columna y de transportador continuo se hacen funcionar a 160°C.

El término "MI," quiere decir índice de fusión, I₂, en g/10 min, medido usando ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg para polímeros a base de polietileno (Condición 230°C/2,16 kg para polímeros a base de polipropileno). Los índices de fusión también se determinan a partir de la viscosidad Brookfield como se describe en las patentes de EE.UU. n°s. 6.335.410; 6,054.544; 6.723.810.

- 45 La notación I₁₀, se refiere a un índice de fusión, en g/10 min, medido usando ASTM D-1238, Condición 190°C/10,0 kg.

- Se usa calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cristalinidad en muestras basadas en polietileno (PE) y en muestras basadas en polipropileno (PP). Se prensa una muestra en forma de película fina a una temperatura de 190°C. Se pesan aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de película y se colocan en una cubeta de DSC. La tapa se ajusta en el cazo para asegurar una atmósfera cerrada. La cubeta de muestra se coloca en una célula de DSC, y después se calienta a una velocidad de aproximadamente 10°C/min, hasta una temperatura de 180°C para PE (230°C para PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta -60°C para PE (-40°C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. Posteriormente, la muestra se calienta a una velocidad de 10°C/min hasta que se funde por completo (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la segunda curva de calentamiento, entre un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP) y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, porcentaje de cristalinidad = (H_f / 292 J/g) x 100 (para PE)).

5 A menos que se indique lo contrario, el o los puntos de fusión (T_m) de cada muestra de interpolímero (polímero base, polímero injertado con silano y polímero injertado con silano y curado) se determinan a partir de la segunda curva de calentamiento obtenida por DSC, como se describió previamente. La temperatura de cristalización (T_c) se mide a partir de la primera curva de enfriamiento.

La densidad se mide según ASTM D-792. La densidad medida fue una "densidad rápida", lo que quiere decir que la densidad se determinó después de 1 hora desde el momento del moldeo.

El porcentaje de extraíbles en xileno se midieron según ASTM D-2765 Procedimiento A.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (H1-RMN) - Grupo final

10 El análisis según H1-RMN se usó para determinar la estructura del grupo final. Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 0,100 g de polímero en 2,5 ml de disolvente en un tubo RMN de 10 mm. El disolvente fue una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 y percloroetileno. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando y agitando en remolino el tubo y su contenido, a 110°C. Los datos se recogieron usando un espectrómetro de RMN Varian Unity Plus de 400 MHz. Los parámetros de adquisición usados para el experimento
15 Presat incluyen una amplitud de pulsos de 30 μ s, 200 transiciones por fichero de datos, un tiempo de adquisición de 1,6 s, una amplitud espectral de 10.000 Hz, un tamaño de fichero de 32 K de puntos de datos, un punto establecido de temperatura 110°C, un tiempo de retardo D1 4,40 s, un retardo de saturación ("Satdly") de 4,0 s, y una energía de saturación ("Satpwr") de 16.

20 La relación de los grupos vinilo terminales a la suma de todos los insaturados, R_v , se define a continuación. Como se mencionó previamente, R_v se puede determinar usando espectroscopía de C13-RMN, en condiciones donde la intensidad de los picos que corresponden a los diferentes carbonos en la muestra, es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. El valor R_v se define como:

$$R_v = \frac{[\text{vinyl}]}{[\text{vinyl}] + [\text{vinylidene}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

25 donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilos/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis], y [trans] son las concentraciones de grupos vinilideno, cis y trans en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente.

Análisis de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR por sus iniciales en inglés).

30 La cantidad de silano en copolímeros aleatorios de etileno/octeno injertados con viniltrióxidosilano (VTES, por sus iniciales en inglés) se determinó mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Para otros polímeros y/o otros agentes de silanación, un experto en la técnica puede realizar las calibraciones apropiadas para determinar el contenido de silano a partir de FTIR.

35 A partir de un polímero injertado con silano, se formó una película muestra de 177,8 - 254 μ m (7-10 mils) de espesor en una prensa hidráulica, calentando a baja presión (de contacto) a 75°C durante 2 minutos y a alta presión (140 MPa (20.000 psi)) durante 1 minuto. La muestra se retiró de la prensa y se enfrió a temperatura ambiente. La muestra se colocó después en un porta películas y se metió en un horno de vacío a 50°C durante 1 hora. Se recogieron espectros de FTIR después de tener la muestra en el horno durante 1 hora y después de mantener la muestra durante 24 horas a temperatura ambiente. Con respecto a los espectros de FTIR, se recogieron 64 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} en absorbancia. La absorbancia neta se calculó de los dos picos siguientes, usando una
40 tangente de línea base a los dos mínimos registrados.

1.105 cm^{-1} (Si-O)	1.153 - 993 cm^{-1}
2.023 cm^{-1} (espesor)	1.955 - 2.114 cm^{-1}

Se recogieron espectros tras 1 hora en el horno y de nuevo tras 24 horas a temperatura ambiente (el envejecimiento inicial en el horno retirará el 95 por ciento del silano sin injertar). El porcentaje de vinil trietilen silano (%VTES) se determina mediante la relación del pico de 1.105 cm^{-1} al pico de 2.023 cm^{-1} . Este valor de relación se usa en la siguiente ecuación para determinar el porcentaje de VTES.

45
$$\%VTES = (0.1156 \times \text{peak height } 1105 \text{ cm}^{-1}) + 0.0345 \text{ peak height } 2023 \text{ cm}^{-1}.$$

Análisis mecánicos

ES 2 398 109 T3

- 5 Se estiraron probetas para ensayo de micro tensión a 12,7 cm (5") min en un dispositivo Instron Modelo 1125, según ASTM D-1708. Las probetas se sujetaron con sujeciones accionadas por aire a 0,42 MPa ((60 psi)) y se monitorizaron usando una celda de carga calibrada de 453,6 kg (1.000 lb). El ensayo se realizó en un intervalo a escala completa de 9,1 kg (20 lb).
- Se recogieron resultados de la espectroscopía mecánica dinámica en estado sólido (DMS, por sus iniciales en inglés) en un modo de torsión, mediante un dispositivo ARES fabricado por Rheometrics (ahora TA) de -100°C a ~180°C en etapas de 5°C a 1 rad/s en una purga de nitrógeno.
- 10 Se recogieron resultados del analizador termomecánico (TMA por sus iniciales en inglés) sobre muestras comprimidas en estado fundido a 190°C, que se enfriaron en aire a temperatura ambiente. Las muestras fueron de, al menos, aproximadamente 0,2 mm (8 mil) de espesor. La fuerza de sonda típica fue de 102 gm (1 N). Esta fuerza de sonda se aplicó de manera continua. El diámetro de sonda fue de 1,0 mm (40 mil). La muestra se calentó a una velocidad de 5 °C/min en nitrógeno.
- Ensayos de pelado en horno programado (100g) y ensayos de cizalla en horno programado (500g) (PAFT y SAFT)
- 15 Cada muestra se revistió sobre papel kraft manualmente usando varillas de vidrio o cuñas. El revestimiento resultante es una banda ancha de 2,5 cm (1 pulgada) que tiene aproximadamente de 0,2 a 0,25 mm (8-10 mils) (de 0,008 a 0,010 pulgadas) de espesor. Las uniones de adhesivo se curaron a 25°C, en 54 por ciento de humedad relativa (RH) y se sometieron a ensayo a 8, 24, 48, 72, 96, 144, 192, 336, y 500 horas.
- 20 Los ensayos PAFT y SAFT se realizaron colocando las muestras en un horno programable, con pesos de 100 gramos para el modo de pelado (PAFT) y con pesos de 500 gramos para el modo de cizalla (SAFT), elevando la temperatura hasta 25°C a 175°C a una velocidad de 25°C/hora, según ASTM D-4498. El horno registra automáticamente la temperatura a la que fallan las muestras. El resultado registrado es la temperatura media de fallo de cuatro o cinco uniones.
- Ensayo de desgarramiento de fibra
- 25 El ensayo de desgarramiento de fibra se realizó sobre pasta de cartón ondulado de "alto rendimiento" de Inland Container, 100 por ciento de contenido de fibra virgen, n° 58. El porcentaje de desgarramiento de la fibra en cartón kraft ondulado, se lleva a cabo según métodos de ensayo industriales estándar. El adhesivo se calienta a 177°C (350°F) y se aplica en el corte de cartón kraft en hojas rectangulares de x 25 x 76 mm (1 x 3 pulgadas) con los surcos longitudinales a lo largo de ellas. El adhesivo que se va a ensayar se aplica, de manera longitudinal, como
- 30 una tira ancha de aproximadamente 5 mm (0,2 pulgadas) y se puede impregnar con una espátula o un aplicador de termoimpregnación. Después se aplica una segunda tira en 2 segundos, y se deja laminar durante 5 segundos a presión moderada.
- 35 Las muestras se curaron durante 24 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de RH (humedad relativa), y en otro caso, se curaron durante 72 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de RH. Las uniones curadas durante 24 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de RH, después se separaron estirando a temperaturas de ensayo de -17,8°C, 1-7°C, 48,9°C, ó de 60°C (0°F, 35°F, 120°F, ó 140°F). Las uniones curadas durante 72 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de RH, después se separaron estirando a una temperatura de ensayo de 71,1°C (160°F). Con el fin de desgarrar la unión, esta se sometió a ensayo inmediatamente, tras terminar el periodo de acondicionamiento. La unión se desgarró insertando el filo de una espátula debajo de una esquina para doblar la
- 40 esquina. La unión se colocó luego sobre una superficie horizontal, con el lado de la esquina doblada hacia arriba. La esquina doblada se sujetó con la mano, y se desgarró la unión. Manteniendo el laminado tan cerca como fuera posible de la fuente de calentamiento o enfriamiento para mantener la temperatura de acondicionamiento, se tiró manualmente de la esquina doblada tan rápidamente como fue posible, a aproximadamente un ángulo de 45 a 90 grados con respecto a cada eje longitudinal de la hoja para desgarrar la unión adhesiva. El porcentaje de fibra
- 45 desgarrada se estimó (desgarro de fibra o FT, del inglés Fiber Tear) en incrementos de 25 por ciento; es decir, 0 por ciento, 25 por ciento, 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por ciento. A no ser que se indique de otra manera, el ensayo de FT se repite normalmente en cinco muestras repetidas y se recoge el promedio de estos cinco experimentos.
- Preparación de muestras de adhesivos termofusibles o sensibles a la presión
- 50 Se mezclaron conjuntamente el agente de pegajosidad, el aceite y el catalizador a 150°C. La resina (inertada con silano) se añadió a la mezcla, y la composición final se mezcló hasta obtener como resultado una mezcla homogénea y lisa. En general, los adhesivos de la invención se pueden preparar mediante procedimientos de mezclamiento en masa fundida estándar. En particular, el o los polímeros, el o los agentes de pegajosidad, y el o los plastificantes opcionales, o la o las ceras se pueden mezclar a una temperatura elevada (de 150°C a 200°C), bajo
- 55 una manta de gas inerte, hasta obtener una mezcla homogénea. Cualquier método de mezclamiento que produzca una mezcla homogénea, sin degradar los componentes, es satisfactorio, tal como a través de un depósito equipado con un agitador y un mecanismo de calentamiento.

Procedimiento de ensayo de pelado

Los adhesivos se aplicaron en estado fundido sobre una película Mylar a 25 gsm (gramos por metro cuadrado), y se acondicionaron a 25°C y 54 por ciento de RH. En los siguientes períodos de tiempo 48, 72, 96, 144, 216, 264 y 336 horas, las tiras anchas de 2,54 cm (1 pulgada) se retiraron de la cámara acondicionadora, y se realizaron ensayos de pelado a acero inoxidable usando un protocolo de ensayo PSTC-1 a una velocidad de 30,5 cm (12") minutos en un dispositivo para ensayo de pelado I-Mass.

Los polímeros, las composiciones y los procedimientos de esta invención y su uso, se describen más completamente mediante los siguientes ejemplos. Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la invención y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la invención.

10 Ejemplos

Injerto de silano de poliolefinas de alto índice de fluidez en masa fundida usando extrusión reactiva.

Se injertaron con silano tres copolímeros aleatorios de etileno/octeno, EO1, EO2, y EO (200 MI), con las propiedades analizadas a continuación. La relación de silano a peróxido en la mezcla madre líquida varió de 55:1 a 333:1. La resina y la mezcla madre de silano/peróxido se alimentaron a la extrusora a un cierto porcentaje en peso de la mezcla madre. Tanto el copolímero EO1 como el copolímero EO2, se estabilizaron con Irganox™ 1010, disponible de Ciba Specialty Chemicals.

EO1 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con las siguientes propiedades: densidad de 0,87 g/cc, viscosidad en masa fundida de 8.200 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión aparente (I_2) de 1.000 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 16.

EO2 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad en masa fundida de 17.000 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión aparente (I_2) de 500g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18.

EO (200 MI) es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,870 g/cc, y un índice de fusión aparente (I_2) de 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.

El índice de fusión (aparente) se calculó a partir de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410): $I_2 (190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}) = 3.6126[10^{(\log(\eta)-6.6928)/-1.1363}] - 9.3185$, 9.3185, donde η = viscosidad en masa fundida, en cP, a 177°C (350°F).

Procedimiento representativo

El copolímero aleatorio EO1 y una mezcla madre líquida de silano/peróxido que contiene 10% en peso de viniltrióxosilano (VTES, 0,395 kg (0,87 lb) y 600 ppm de Trignox®101 (2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil peroxi)hexano, 4,1 g) se añadieron simultáneamente a la garganta de alimentación de una extrusora en continuo corrotante de doble husillo (Werner & Pfleiderer-ZSK 30, con una extrusora de once secciones de barril). Cada sección de barril tenía 90 mm de longitud, y las secciones de barril se apilaron a lo largo. Las temperaturas de las secciones de barril internas 3-9 se ajustaron a 235°C, y las temperaturas internas variaron de 140°C a 235°C. Las secciones de barril 1, 2, 10 y 11 no se calentaron, pero las temperaturas de las secciones de barril 10 y 11 sí aumentaron, a través de la transferencia de calor de la resina fundida. La producción total fue de 4,54 kg/h (10 lb/h), y la extrusora se hizo funcionar a 300 rpm. El tiempo de residencia de la resina en la extrusora fue de aproximadamente 1-4 minutos. La mezcla se extruyó de manera continua a través de una placa de troquel, se enfrió en un peletizador bajo agua, y se cortó en pelets. La temperatura del agua de peletización, se mantuvo por debajo de 23°C para facilitar la peletización y para prevenir los aglomerados de pelets. Durante la extrusión, se retiró una porción del silano sin reaccionar (aproximadamente 225 g) de la extrusora a través de venteo por vacío, fijado a 635 mm (25 pulgadas) de Hg, situado en la sección de barril 9, que estaba situada al final de la extrusora.

El porcentaje en peso de silano dentro del material extrudido se determinó a partir del flujo másico de la resina, y el caudal volumétrico de la mezcla madre de silano/peróxido, que se convirtió en caudal másico basándose en una curva de calibración. Una muestra de los pelets terminados, tras la extrusión, se conformó en una película, y luego se examinó mediante el método FTIR para determinar la cantidad inicial de silano presente en la resina. A continuación, la película se acondicionó en un horno de vacío, a una temperatura elevada de 50°C, durante al menos una hora, para evaporar silano sin unir residual. Se repitió la medición FTIR en la muestra de película acondicionada para obtener el nivel final de silano injertado en el polímero. El porcentaje del silano injertado se determinó mediante FTIR.

Para este procedimiento de FTIR, el nivel absoluto de injerto de silano se mide en un correspondiente material de referencia estándar mediante activación por neutrones. El mismo material de referencia se mide a continuación mediante FTIR, y el pico en la frecuencia de silano injertado se correlaciona con el valor absoluto obtenido mediante el método de activación por neutrones. Se genera una curva de calibración para el FTIR, absorbancia frente al nivel real de injerto, para el tipo específico de estándar polimérico. A continuación, se examinan por FTIR las muestras injertadas, y se calculan los valores de silano injertado, basándose en la ecuación de correlación establecida para el estándar.

5 La Tabla 1, proporciona un resumen de los porcentajes en peso de los siguientes: el silano añadido en la extrusora, el silano remanente en el material extrudido y el silano injertado sobre la resina. Tanto el peso del silano como del peróxido, se basan cada uno en el peso total de la composición reactiva (resina base (o formulación de resina) más silano más peróxido). La Tabla 2, proporciona resultados de injerto adicionales, y también proporciona resultados de injerto para un índice de fusión mayor, copolímero aleatorio de etileno/1-octeno (índice de fusión aparente = 200 g/10 min), y para una mezcla que contiene 70 por ciento en peso de este copolímero y 30 por ciento en peso del copolímero EO2, como se describió previamente. Como se observa en la Tabla 2, para una cantidad de silano de 10,5 por ciento en peso, 1.000 ppm de peróxido proporcionaron mayor eficiencia de injerto.

10

Tabla 1: Resumen de resultados de injerto

Muestra nº	Resina base	Si injertado % en peso	Si sin unir tras extrusión % en peso	Si total, remanente en el extrudido % en peso	Eficiencia de injerto de Si % en peso	Silano añadido a la extrusora % en peso	Peróxido añadido a la extrusora ppm
1	EO2	0,94	0,28	1,22	18,8	5	300
2	EO2	2,26	0,33	2,59	45,2	5	900
3	EO2	2,35	0,52	2,87	23,5	10	300
4	EO2	4,29	0,81	5,10	42,9	10	900
5	EO2	2,26	0,38	2,64	30,2	7,5	600
6	EO1	0,94	0,27	1,21	18,7	5	300
7	EO1	1,95	0,65	2,60	39,1	5	900
8	EO1	1,78	1,10	2,88	17,8	10	300
9	EO1	2,22	0,40	2,61	22,2	10	900
10	EO1	2,24	0,57	2,81	29,9	7,5	600

Tabla 2: Resultados de injerto adicionales

Muestra nº	Resina Base	Si injertado % en peso	Eficiencia de injerto de Si % en peso	Silano añadido a la extrusora % en peso	Peróxido añadido a la extrusora ppm
24	EO2	3,22	30,7	10,5	990
25	EO2	3,19	30,4	10,5	1.050
26	EO2	4,79	45,6	10,5	1.050
27	EO2	3,97	37,8	10,5	1.050
28	EO (200 MI)	4,92	46,8	10,5	1.000

Muestra n°	Resina Base	Si injertado % en peso	Eficiencia de injerto de Si % en peso	Silano añadido a la extrusora % en peso	Peróxido añadido a la extrusora ppm
29	30% EO2 y 70% EO (200 MI)	5,82	55,4	10,5	1.000

Dos polímeros injertados, muestras 4 y 10 (Tabla 1), se caracterizaron además en términos de propiedades físicas y mecánicas, y se formularon para el ensayo de adhesivos.

5 Curado y ensayo mecánico de poliolefinas injertadas con silano

Formación de la mezcla de resina/activador y posterior curado en agua

Se curaron dos copolímeros EO de alta fluidez, injertados con silano (muestras 4 y 10) en presencia de agua, con dilaureato de di-butil estaño, como un agente activador. La resina injertada con silano se almacenó en una bolsa de hoja cerrada herméticamente. La resina injertada con silano y el dilaureato de di-butil estaño (ALDRICH 95%) se mezclaron en un cuenco mezclador Rheomix 3000 (310 ml/200 gramos) a 85°C. Antes de añadir la resina, el cuenco mezclador Rheomix se precalentó a 85°C, y los rotores se hicieron funcionar a 70 rpm. La resina (200 gramos) se añadió inmediatamente al cuenco. Se fundió y estiró la resina mediante rotación de los rotores durante 8 minutos, tras dicho tiempo, se detuvieron los rotores, se levantó el pistón, y se añadió el dilaureato de di-butil estaño (0,17 ml). El pistón se levantó, y los rotores se hicieron funcionar a 70 rpm. La combinación se dejó mezclar durante 5 minutos adicionales. A continuación, el polímero se retiró y comprimió en película Mylar, en una prensa a temperatura ambiente, para solidificar la muestra.

La muestra solidificada se moldeó luego en dos placas de 12,7 cm x 12,7 cm (5"x 5"), 2,032 µm (80 mil) de espesor, usando una prensa de laminación. A continuación, las placas se colocaron en una bandeja con agua, que se había equilibrado térmicamente en un horno, calentado a 90°C. Las placas se trataron térmicamente (curaron) en agua, equilibrada a una temperatura entre aproximadamente 84°C y 87°C, durante 17 horas. Las placas se secaron, y se recortaron probetas de micro tensión a partir de las placas usando un troquel.

Se prepararon y sometieron a ensayo probetas de micro tensión de las muestras curadas, al igual que de los polímeros base. Las probetas de micro tensión recortadas por troquel se estiraron a 12,7 cm (5") min en un dispositivo Instron Modelo 1125, según ASTM D-1708. Las probetas se sujetaron con sujeciones accionadas por aire a 0,42 MPa (60 psi) y se monitorizaron usando una celda de carga calibrada de 453,6 kg (1.000 lb). El ensayo se realizó en un intervalo a escala completa de 9,07 kg (20 lb).

Las propiedades físicas de las resinas base, resinas injertadas (muestras 4 y 10) y respectivas resinas curadas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 - Propiedades físicas de la resina base, de la resina injertada y de la resina curada

	EO1	EO2	EO1 injertada con silano (muestra 10 - 2,24% en peso de Si injertado)	EO2 injertada con silano (muestra 4 - 4,29% en peso de Si injertado)	EO1 injertada con silano y curada	EO2 injertada con silano y curada
Densidad (g/cc)	0,8702	0,8738	0,8740	0,8803	NM	NM
Viscosidad @ 177°C (350°F) cP	7.858 (7.858 x 10 ⁻³ Pa·s)	15.747 (15.747 x 10 ⁻³ Pa·s)	6.707 (6.707 x 10 ⁻³ Pa·s)	14.367 (14.367 x 10 ⁻³ Pa·s)	No se fundió	No se fundió
T _m (°C)	69,4 (T _{m1})	71,4 (T _{m1})	67,8	71,0 (T _{m1})	67,8	70,6

ES 2 398 109 T3

	EO1	EO2	EO1 injertada con silano (muestra 10 - 2,24% en peso de Si injertado)	EO2 injertada con silano (muestra 4 - 4,29% en peso de Si injertado)	EO1 injertada con silano y curada	EO2 injertada con silano y curada
	52,6 (T _{m2})	57,2 (T _{m2})		56,2 (T _{m2})		
T _c (°C)	54,3(T _{c1})	53,1(T _{c1})	50,6(T _{c1})	52,6(T _{c1})	51,4(T _{c1})	54,2(T _{c1})
	35,0 (T _{c2})	32,3 (T _{c2})	39,5 (T _{c2})	32,7 (T _{c2})	32,9 (T _{c2})	38,0 (T _{c2})
% de cristalinidad	16	18	16	17	16	17
Mw (g/mol)	19.600	22.900	19.400	24.600	15.400*	16.700*
Mn (g/mol)	9.570	11.600	9.430	11.100	7.610*	8.830*
Mw/Mn	2,05	1,97	2,06	2,22	2,02*	1,89*
% de extraíbles en xileno	NM	NM	NM	NM	62,1	53,3

T_m = Temperatura de fusión
T_c = Porcentaje de temperatura de cristalización
% Crist. = Porcentaje de cristalinidad
*Análisis GPC sobre fracción soluble - las muestras GPC se filtraron para retirar geles insolubles.
NM = no medido

Las propiedades mecánicas de las resinas base y curadas se muestran a continuación en la Tabla 4.

5

Tabla 4: Propiedades mecánicas de la resina base y de la resina curada

Muestra	Resistencia media a la rotura (mPa) (Psi)	Resistencia media a la fluencia (mPa) (Psi)	Alargamiento medio a la rotura (%)	Modulo medio de Young (mPa) (Psi)	Energía media a la rotura (mN) (in-lb)
EO1	1·58 (226)	1·1 (157)	89	8·92 (1.274)	29·3 (1,8)
EO1 injertada con Si y curada (2,24% en peso de Si injertado)	2·21 (316)	1·86 (266)	211	11·3 (1.616)	12·4 (6,9)

Muestra	Resistencia media a la rotura (mPa) (Psi)	Resistencia media a la fluencia (mPa) (Psi)	Alargamiento medio a la rotura (%)	Modulo medio de Young (mPa) (Psi)	Energía media a la rotura (mN) (in-lb)
EO2	2·19 (313)	2·12 (303)	214	13·6 (1.945)	109·1 (6,7)
EO2 injertada con Si y curada (4,29% en peso de Si injertado)	3·7 (528)	2 17 (310)	314	15·4 (2.193)	245·9 (15,1)

5 El injerto de silano dio como resultado un ligero aumento en densidad y una pequeña disminución en viscosidad. Además, se produjo muy poco cambio en cristalinidad y en temperatura de fusión. Por otra parte, tras curar la resina injertada, tanto el módulo como el alargamiento a la rotura, aumentaron significativamente. Adicionalmente, la resina curada retuvo un fuerte módulo de almacenamiento a temperatura elevada (mayor que aproximadamente 80°C). Las propiedades mecánicas (tensión/deformación y módulo de almacenamiento G' según DMS) se ilustran en las Figuras 1 y 2.

10 Los resultados de TMA para las resinas base y las resinas injertadas con silano curadas, se muestran en la Figura 3. Las muestras curadas mantuvieron su estructura a temperaturas elevadas, antes de producirse una significativa penetración de sonda.

Ensayos de adhesivos - Aplicaciones para cierre hermético de estuches y cajas de cartón

15 Las formulaciones adhesivas para cierre hermético de estuches y cajas de cartón, se muestran a continuación en la Tabla 5. Estas formulaciones se sometieron a ensayo usando los siguientes ensayos, SAFT, PAFT y desgarramiento de fibra y viscosidad Brookfield. Todas las cantidades están en porcentaje en peso, basadas en el peso total de la composición.

20 La muestra "EO1 injertada con Si" es el copolímero de etileno/1-octeno injertado con silano que contiene 4,29% en peso de injerto de silano (véase la muestra 4). La muestra "EO1 injertada con Si" es el copolímero de etileno/1-octeno injertado con silano que contiene 2,24% en peso de injerto de silano (véase la muestra 10). El porcentaje en peso de injerto se basa en el peso total de la composición reactiva (o el peso total del silano añadido a la composición reactiva) como se describió previamente. Un copolímero EO2 sin injertar sirvió de control. ESCOREZ 5637 es una resina pegajosa de ExxonMobil Chemical Co., y DABCO T-12 es un catalizador basado en estaño (para curado) fabricado por Air Products.

Tabla 5: Formulaciones adhesivas

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3
EO2 injertada con Si (429% en peso de Si)	99,8		100				40	40	
EO1 injertada con Si (2,24% en peso de Si)		99,8		100	50	50			
DABCOT-12	0,2	0,2				0,2	0,2	0,5	
Escorez 5637					50	49,8	35	35	35
Cera PX-100							25	25	25
EO2 (control)									40

ES 2 398 109 T3

5 Las propiedades de adherencia, SAFT, PAFT y el porcentaje de desgarramiento de fibra, se muestran a continuación en la Tabla 6. Además, la estabilidad térmica de cada formulación adhesiva se determinó midiendo la viscosidad en masa fundida (viscosidad Brookfield) de la formulación, a 177°C (350°F), en el tiempo. Los resultados de viscosidad también se muestran en las Tablas 6A y 6B siguientes.

Tabla 6A: Resultados de adherencia

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	Comp. B-3
Viscosidad inicial @ 177°C (350°F) cP	20,000	7,410	14,000	6,480	2,270	2,490	1,180	1,180	1,180
Viscosidad tras 4 hl @ 177°C (350°F) cP							1,260	1,340	1,160
Viscosidad tras 8 hl @ 177°C (350°F) cP	Gelificado	7,750	13,700	6,500	2,270	2,590	1,290	1,410	1,160
PAFT inicial, °C (°F)					53.3 (128)	53.3 (128)			
PAFT inicial, °C (°F)	78.3 (173)	71.1 (160)	75 (167)	68.9 (156)	58.9 (138)	59.4 (139)			
PAFT tras 8 h, °C (°F)					53.9 (129)	(127) 52.8			
SAFT tras 8 h, °C (°F)	80 (176)	71.1 (160)	75 (167)	68.9 (156)	59.4 (139)	60 (140)			
PAFT tras 24 h, °C (°F)					48.9 (120)	51.1 (124)	60 (140)	61.7 (143)	63.3 (146)
SAFT tras 24 h, °C (°F)	87.2 (189)	71.1 (160)	74.4 (166)	67.8 (154)	58.3 (137)	59.4 (139)	90 (194)	92.8 (199)	91.7 (197)
PAFT tras 48 h, °C (°F)					53.9 (129)	52.8 (127)	61.1 (142)	60 (140)	
SAFT tras 48 h, °C	124.4 (256)	73.9 (165)	74.4 (166)	68.3 (155)	58.9 (138)	61.7 (143)	92.2 (198)	104.4 (220)	

Observación, NF: No falló

Tabla 6B: Continuación de resultados de adherencia

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	Comp. B-3
PAFT tras 72 h, °C (°F)					50.6 (123)	55 (131)	61.7 (143)	63.3 (146)	

ES 2 398 109 T3

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	Comp. B-3
SAFT tras 72 h, °C (°F)	117·8 (244)	75·6 (168)	75 (167)	69·4 (157)	60 (140)	62·2(144)	102·8 (217)	115 (239)	
SAFT tras 96 h, °C (°F)							63·9 (147)	63·9 (147)	
SAFT tras 96 h, °C (°F)							107·8 (226)	108·9 (228)	
PAFT tras 144 h, °C (°F)					51·1 (124)	60 (140)			
SAFT tras 144 h, °C (°F)	NF	88·9 (192)	75·6 (168)	70 (158)	58·9 (138)	64·4 (148)			
PAFT tras 192 h, °C (°F)							65 (149)	64·4 (148)	
SAFT tras 192 h, °C (°F)							118·9 (246)	NF	
PAFT tras 336 h, °C (°F)					51·1 (124)	64·4 (148)			
SAFT tras 336 h, °C (°F)	NF	NF	75 (167)	70 (158)	60 (140)	75 (167)			
PAFT tras 500 h, °C (°F)									
SAFT tras 500 h, °C (°F)	NF	NF	75 (167)	70 (158)	59·4 (139)	80·6(177)			
Uniones en cartón Inland tras 24 h							PORCENTAJE DE DESGARRAMIENTO DE FIBRA		
17·8°C (0°F)							50	75	50
167°C (35°F)							100	100	100
56°C (120°F)							100	100	100
60°C (140°F)							100	100	100
Curado 72 Hz @ 71·1°C (160°F)							0	0	0

Observación, NF: No falló

Resumen de resultados:

ES 2 398 109 T3

Todas las muestras, con la excepción de la Formulación A-1, tuvieron bastante buena estabilidad térmica a 177°C (a 350°F) como se indicó mediante la viscosidad Brookfield a 177°C (350°F) a las 8 h. La Formulación A-1, se preparó dos veces y se gelificó ambas veces.

5 Las muestras sin catalizar no se curaron, incluso tras 500 horas a 54 por ciento de RH. Las SAFT de todas las muestras curadas catalizadas aumentaron. En muchos casos se observó un aumento significativo. Las uniones en cartón corrugado Inland mostraron resultados de desgarramiento similares para EO silanadas compuestas y las de control sin silanar. Al aumentar el catalizador de 0,2 por ciento a 0,5 por ciento, también aumentó ligeramente la velocidad de curado, pero a expensas de la estabilidad térmica.

10 Ensayo de adhesivos - Formulaciones de adhesivos termofusibles/sensibles a la presión

Las formulaciones de adhesivos se muestran a continuación en la Tabla 7

Tabla 7 - Formulaciones de ensayo para adhesivos termofusibles/sensibles a la presión (% en peso)

	C1	C2
EO2 injertada con Si	40,0	40,0
CALSOL 5550 (aceite)	20,0	25,0
ESCOREZ 5400 (resina pegajosa de ExxonMobil)	39,8	-
ESCOREZ 5637 (resina pegajosa de ExxonMobil)	-	34,8
DABCO T-12 (catalizador de estaño)	0,2	0,2

15 La muestra "EO1 injertada con Si" es el copolímero de etileno/1-octeno injertado con silano que contiene 4,29% en peso de injerto de silano, como se describió previamente. ESCOREZ 5637 es una resina pegajosa de ExxonMobil Chemical Co., y DABCO T-12 es un catalizador basado en estaño (para curado) fabricado por Air Products. CALSOL 5550 es un aceite nafténico fabricado por Calumet Lubricants.

20 Las formulaciones adhesivas se examinaron usando un ensayo de cinta sensible a la presión (PSTC-1) y un ensayo SAFT. PSTC-1 corresponde a ASTM D3330/D3330M-02 método de ensayo estándar para adherencia por pelado de cinta sensible a la presión.

Se registraron los valores medios de pelado de tres pelados individuales. La adherencia por pelado a acero inoxidable se midió en varios intervalos de tiempo, de 0 a 336 horas, como se muestra en la Figura 4, y los resultados se enumeran en la Tabla 8, a continuación.

Tabla 8: Adherencia por pelado a acero

Tiempo (h)	C1 (kg/m) ((lb/in))	C2 (kg/m) (lb/in))
0	67 (3,75)	67 (3,75)
48	92·9 (5,2)	11·6 (0,65)
72	93·8 (5,25)	33·9 (1,9)
96	89·3 (5)	44·6 (2,5)
144	103·6 (5,8)	22·3 (1,25)
216	90·2 (5,05)	21·4 (1,2)
264	93·8 (5,25)	8·04 (0,45)

ES 2 398 109 T3

Tiempo (h)	C1 (kg/m) ((lb/in))	C2 (kg/m) (lb/in))
336	78.1 (4,375)	2.68 (0,15)

Procedimiento de ensayo SHAFT

Los valores SAFT se muestran en la Figura 5, y se resumen en la Tabla 9, a continuación.

5

Tabla 9: Resultados SAFT

Tiempo (h)	C1 SAFT (°C) (°F)	C2 SAFT (°C) (°F)
0	53.3 (128)	53.3 (128)
48	58.9 (138)	57.8 (136)
72	61.7 (143)	60 (140)
96	70 (158)	63.9 (147)
144	79.4 (175)	73.9 (165)
216	90 (194)	76.7 (170)
264	148.9 (300)	92.2 (198)
336	148.9 (300)	81.7 (179)

Resumen de ensayos de adhesivos:

- El modo de fallo para el ensayo de pelado FSTC-1 de la Formulación C1, demuestra que fue cohesiva por naturaleza a lo largo de todo el período de ensayo.
- 10 • El modo de fallo para el ensayo de pelado PSTC-1 de la Formulación C2, demuestra que fue cohesiva inicialmente, y llegó a tener efecto cremallera y fue adhesiva por naturaleza al panel inoxidable a 48 horas del curado.
- Las viscosidades de estos materiales no se midieron, pero basándose en la Formulación B-1, la Formulación C2 debe tener aproximadamente la misma viscosidad (1.180 cP @ 177°C (350°F) y la Formulación C1 debe ser ligeramente inferior en viscosidad.
- 15 • Parece que al usar un mayor punto de fusión, el agente de pegajosidad de mayor peso molecular (ESCOREZ 5637) dio como resultado un producto que se curó a menor velocidad, o que no se curó en la misma medida, y que no mantuvo sus propiedades de sensibilidad a la presión tras el curado.
- Aunque la viscosidad de la Formulación C1 se estimó en aproximadamente 1.000 cP, a 177°C (350°F), tuvo una notablemente alta adherencia por pelado al acero inoxidable y notablemente altos resultados en (148.9°C ≥ (300°F)) SAFT.
- 20 • La Formulación C1 tuvo un nivel relativamente bajo de pegajosidad de superficie, y produjo notablemente una alta fuerza de pelado.
- La compatibilidad única de los polímeros de EO (etileno/octeno) permitiría modificaciones de los productos, por ejemplo, con estireno etileno butileno estireno (SEBS).
- 25

Análisis de grupos terminales

ES 2 398 109 T3

El análisis de grupos terminales como se determinó mediante H1-RMN para el copolímero EO2, se muestra en la Tabla 10.

- 5 EO2, como se analizó previamente, es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad en masa fundida de 17.000 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión aparente (I_2) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18.

Tabla 10: Resultados de H1-RMN del copolímero EO2.

vinilo/1000C	(cis/trans)vinileno/1000C	vinilideno/1000C	R _v
0,018	0,097	0,079	0,096

Resultados de injerto de silano adicionales

- 10 Los resultados de injerto adicionales se muestran, usando una resina base EO2, en la Tabla 11, a continuación. Cada reacción de injerto tuvo lugar en una extrusora, con una velocidad de husillo de 300-425 rpm, y una temperatura media (zonas 3-8) de 200-240°C. La velocidad de alimentación fue de 2·27 a 4·54 kg/h (5-10 lb/h). Los polímeros injertados se trataron bajo vacío para retirar el silano libre (VTMS), y la cantidad de silano injertado se recoge en la Tabla 11.

15 Tabla 11: Resultados de injerto

Muestra n°	Si injertado sobre EO, % en peso	Silano añadido a la extrusora (% en peso)	Peróxido (POX) añadido a la extrusora (ppm)
31	1,38	4	950
32	0,78	4	400
33	1,65	4	1.500
34	1,2	6	600
35	1,53	6	950
36	1,93	6	1.500
37	1,54	6	950
38	0,63	4	400
39	0,67	4	400
40	1,1	4	950
41	0,63	4	400
42	1,25	6	950
43	1,51	6	1.500
44	1,33	4	950

ES 2 398 109 T3

Muestra n°	Si injertado sobre EO, % en peso	Silano añadido a la extrusora (% en peso)	Peróxido (POX) añadido a la extrusora (ppm)
45	0,79	4	400
46	0,62	4	400
47	0,93	4	400
48	1,89	4	2.000
49	1,33	3	1.500
50	1,23	3	950
51	1,33	4	950
52	1,33	4.5	1.200

5 Las muestras 31-52 tienen las siguientes propiedades: a) una viscosidad en masa fundida a 177°C que varía de 14.500 a 16.000 cP; b) una viscosidad en masa fundida a 190°C que varía de 10.900 a 12.300 cP; c) una densidad de 0,887 a 0,881 g/cc; d) un peso molecular promedio en número de 10.500 a 11.600 g/mol; e) un peso molecular promedio en peso de 23.800 a 25.100; f) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,1 a 2,4 g) un punto de fusión pico (DSC) de 71°C a 73°C; h) una temperatura de cristalización (DSC) de 52°C a 55°C (pico principal) y de 30°C a 35°C (segundo pico); y un porcentaje de cristalinidad (DSC) de 18 a 20 por ciento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad en masa fundida de 2.000 cP a 50.000 a 177°C (350°F),

5 en donde, el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1 a 3,5 y una densidad de 0,86 a 0,90 g/cm³.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un silano representado por la Fórmula (I):



en donde, R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; x e y son 0 ó 1, con la condición de que cuando x sea 1, y es 1; n es un número entero de 1 a 12, y cada R' es independientemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupos ariloxi, grupo aralcoxi, grupo aciloxi alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino o amino sustituidos, o un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de los tres grupos R' sea un alquilo.

15

3. La composición según la reivindicación 2, en donde el al menos un silano se selecciona del grupo que consiste en viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato.

4. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que contiene una relación de grupos vinilo terminales a la suma de todos los insaturados de 0,001 a 0,5, como se determinó mediante H1-RMN.

20

5. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que contiene una relación de grupos vinilo terminales a la suma de todos los insaturados de 0,01 a 0,4, como se determinó mediante H1-RMN.

6. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que contiene una relación de grupos vinilo terminales a la suma de todos los insaturados de 0,1 a 0,3, como se determinó mediante H1-RMN.

25

7. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina, que tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP (177°C).

8. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina, que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) menor que 25.000 cP (C).

30

9. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina, que tiene un porcentaje de cristalinidad menor que 25 por ciento.

35

10. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina, que tiene al menos una temperatura de fusión de 50°C a 80°C.

11. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina, que carece de ramificaciones de cadena larga.

40

12. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina, que tiene ramificaciones de cadena larga.

13. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, se forma a partir de un polímero de etileno y al menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste en monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados, dienos no conjugados, y polienos.

45

14. La composición según la reivindicación 13, en donde el comonomero es un monómero etilénicamente insaturado, seleccionado del grupo que consiste en α -olefinas de C₃-C₂₀ estireno, estireno sustituido con alquilo, vinilbenzociclobutano, y 1,4-hexadieno.

15. La composición según la reivindicación 14, en donde la α -olefina de C₃-C₂₀ se selecciona del grupo que consiste en 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno.

50

16. La composición según la reivindicación 15, en donde la α -olefina de C_3 - C_{20} se selecciona del grupo que consiste en propileno y 1-octeno.
- 5 17. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, se prepara haciendo reaccionar un polímero de etileno/ α -olefina con al un compuesto de silano y al menos un iniciador, y en donde, la relación en peso del "al menos un compuesto de silano" a la del "al menos un iniciador" es de 30:1 a 400:1.
18. La composición según la reivindicación 17, en donde la reacción tiene lugar en una extrusora.
- 10 19. La composición según la reivindicación 17, en donde el polímero de etileno/ α -olefina se hace reaccionar con un compuesto de silano y un iniciador, y en donde, el polímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5.
20. La composición según la reivindicación 19, en donde el polímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de pesos moleculares de 1 a 3.
- 15 21. La composición según la reivindicación 19, en donde el compuesto de silano, que se hace reaccionar con el polímero de etileno/ α -olefina, está presente en una cantidad de al menos 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva, y el iniciador está presente en una cantidad de 300 ppm a 1.500 ppm, basado en el peso total de la composición reactiva.
- 20 22. La composición según la reivindicación 17, en donde la cantidad del al menos un silano que se injerta sobre el polímero de etileno/ α -olefina, es mayor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.
23. La composición según la reivindicación 17, en donde la cantidad del al menos un silano que se injerta en el polímero de etileno/ α -olefina, es mayor que 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.
24. La composición según la reivindicación 22, que comprende además por lo menos un agente de pegajosidad.
- 25 25. La composición según la reivindicación 22, que comprende además por lo menos una cera.
26. La composición según la reivindicación 22, que comprende además por lo menos un aceite.
27. La composición según la reivindicación 22, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición.
- 30 28. La composición según la reivindicación 22, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos una cera, basado en el peso total de la composición.
- 35 29. La composición según la reivindicación 24, en donde la composición tiene:
- a) una temperatura de fallo de adherencia por pelado (PAFT) mayor que, o igual a, 43°C (110°F); y/o
- b) una temperatura de fallo de adherencia por cizalla (SAFT) mayor que, o igual a, 60°C (140°F).
- 40 30. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1 a 3,5.
31. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 a 25.000.
32. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 50.000.
- 45 33. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano tiene una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³.
34. Un artículo que comprende la composición, según la reivindicación 24.
35. La composición según la reivindicación 1, que comprende además una o más poliolefinas seleccionadas del grupo que consiste en homopolímeros de polietileno, polímeros de etileno- α -olefina, homopolímeros de propileno y polímeros de propileno/ α -olefina.

36. La composición según la reivindicación 1, que comprende además por lo menos un polímero de estireno-etileno-butileno-estireno.

37. La composición según la reivindicación 36, que comprende además por lo menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes de pegajosidad, aceites, ceras y combinaciones de los mismos.

5

Comparación tensión deformación de EO1 y EO2 a EO1 y EO2 injertados con silano y curados.

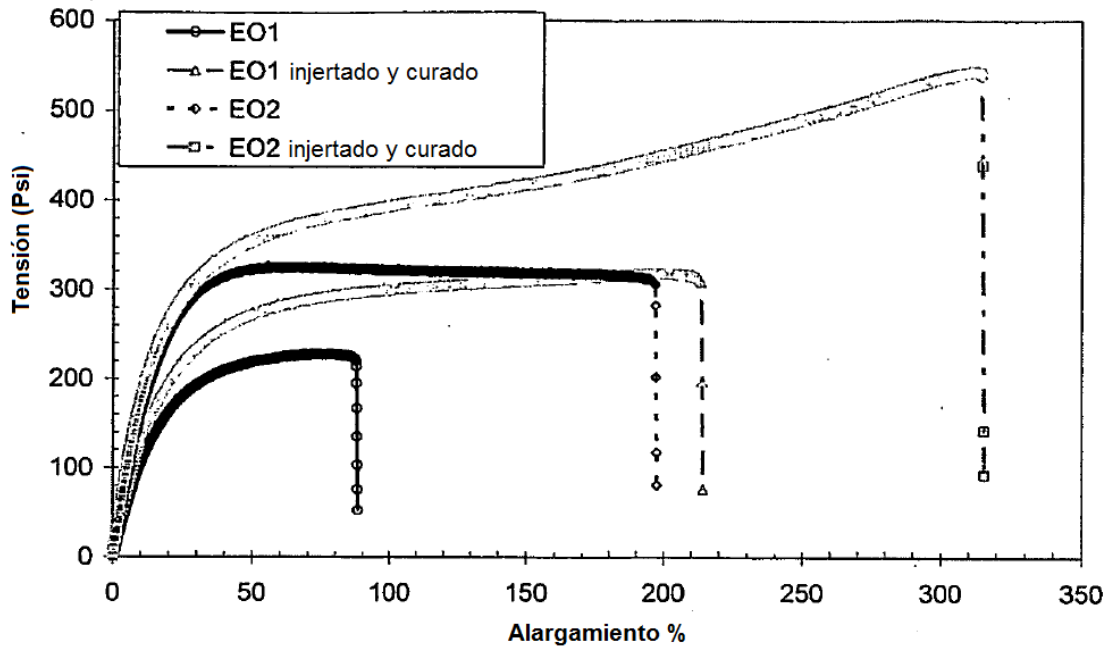


FIGURA 1

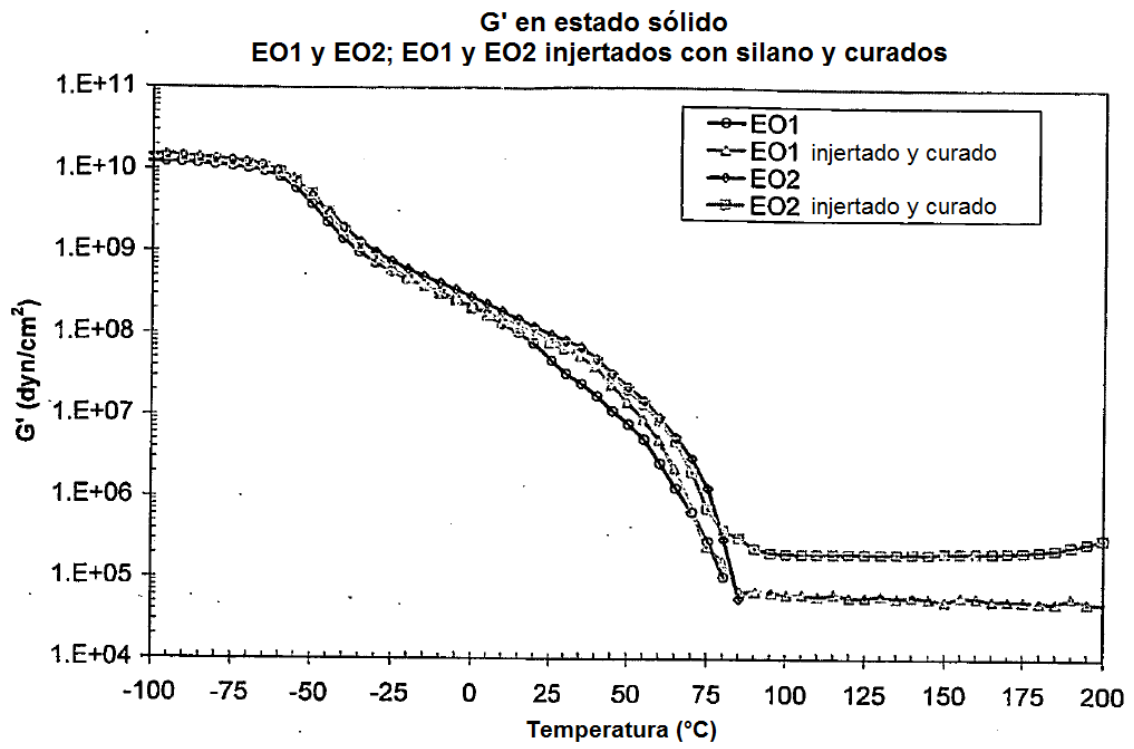


FIGURA 2

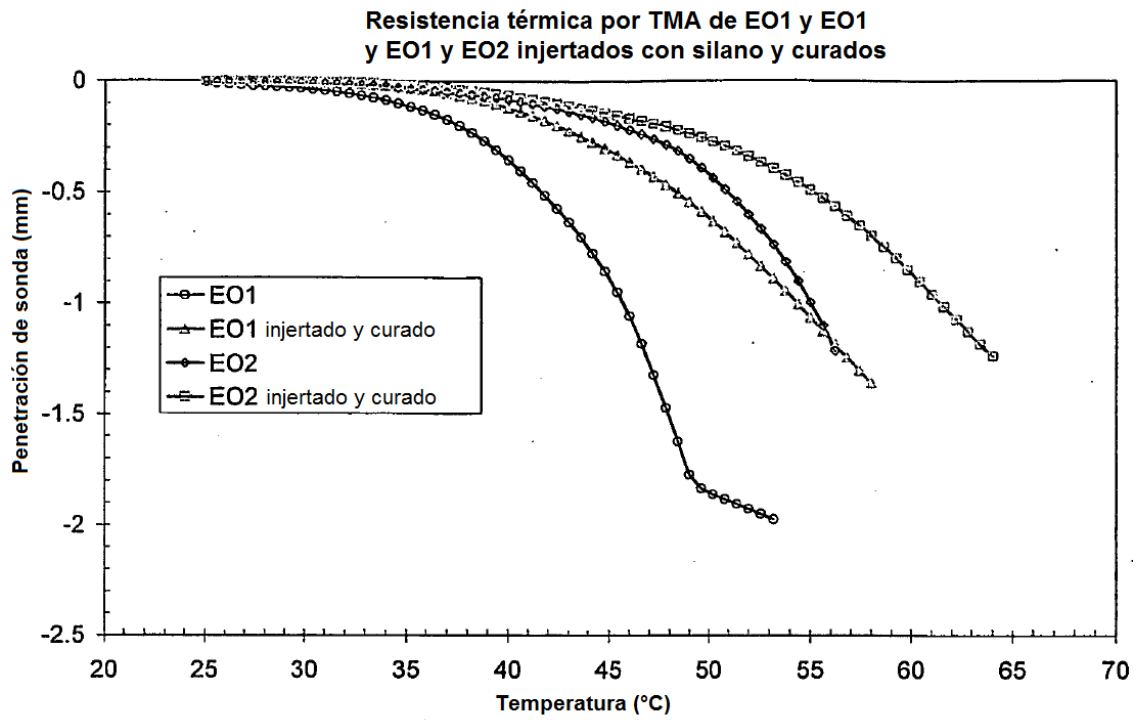


FIGURA 3

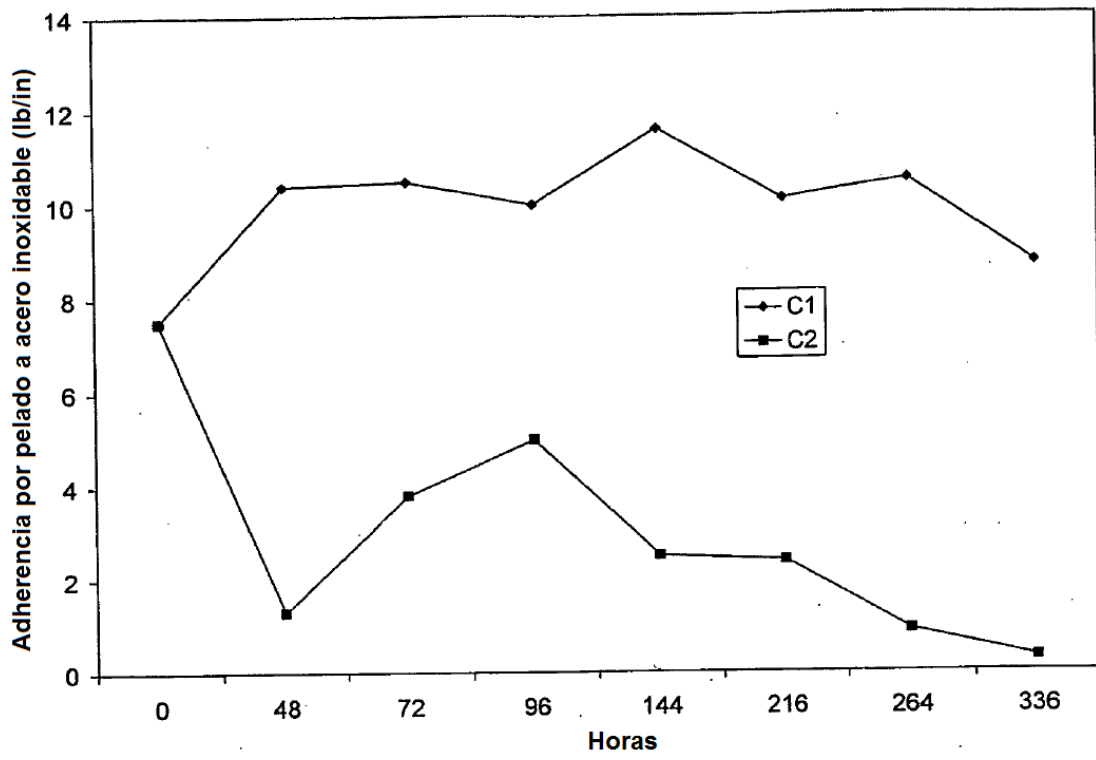


FIGURA 4

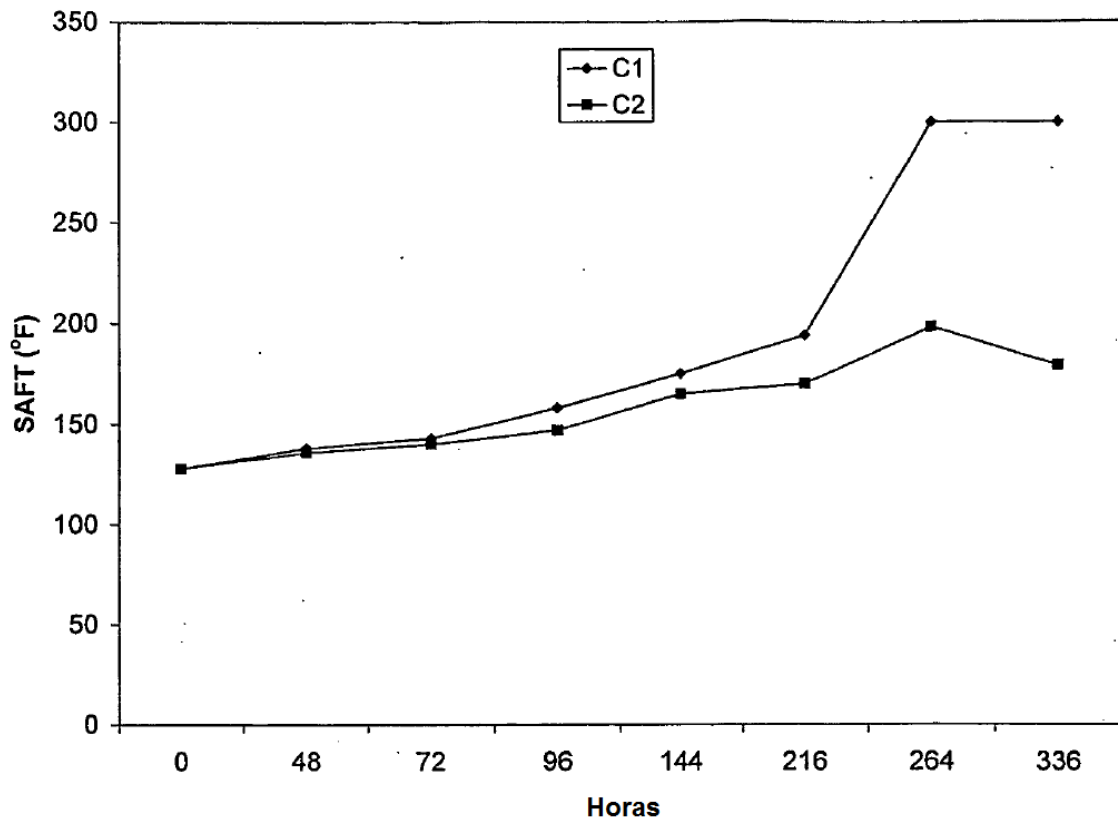


FIGURA 5